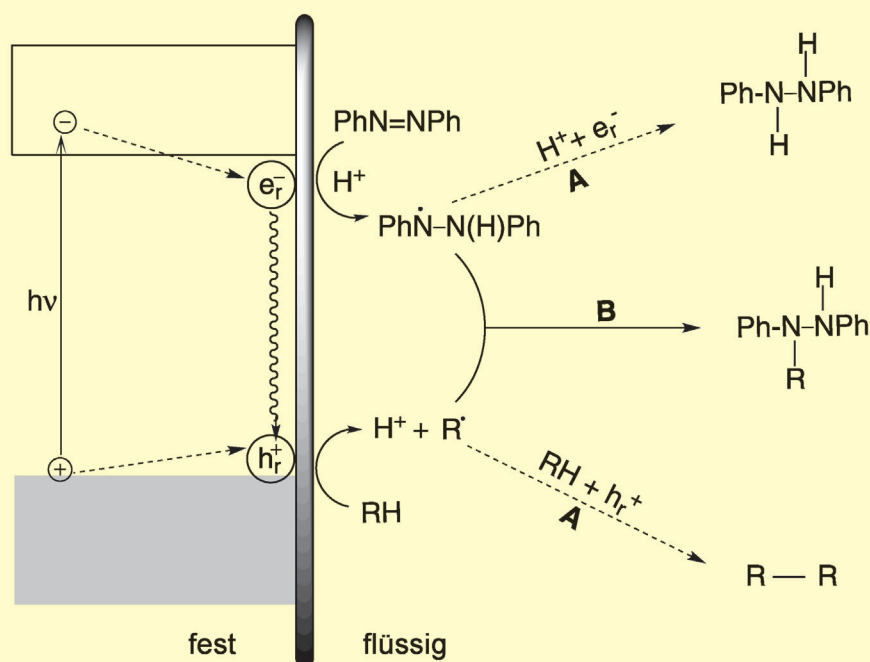


# Halbleiterphotokatalyse – mechanistische und präparative Aspekte

Horst Kisch\*

## Stichwörter:

Elektronentransfer · Halbleiter ·  
Photochemie · Photokatalyse ·  
Synthesemethoden



Halbleiterphotokatalyse Typ A und Typ B

**B**asierend auf frühen Arbeiten zur Photoelektrochemie an Halbleitereinkristallelektroden hat das Gebiet der Photokatalyse an Halbleiterpulvern in den letzten drei Dekaden ein erstaunliches Wachstum erlebt. Dies ist in der einzigartigen Fähigkeit anorganischer Halbleiteroberflächen begründet, konzertierte Reduktionen und Oxidationen einer großen Vielzahl von Elektronendonator- und Elektronenakzeptorsubstraten zu photokatalysieren. Während die Spaltung von Wasser und der erschöpfende aerobe Abbau von Schadstoffen große Beachtung fanden, befasste sich nur ein kleiner Teil der Forschung mit präparativen Aspekten. Nach Einführung der mechanistischen Grundlagen folgen Standardexperimente zur Herstellung und Charakterisierung von Photokatalysatoren, die mit sichtbarem Licht aktiv sind. Anschließend illustrieren neuartige atomökonomische C-C- und C-N-Kupplungsreaktionen die Relevanz der Halbleiterphotokatalyse für die organische Synthese. Beispielhaft zeigen sie, dass in diesem multidisziplinären Gebiet klassische Photochemie mit Elektrochemie, Festkörperchemie und heterogener Katalyse vereint sind.

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	843
2. Grundlagen	844
3. Charakterisierung von Photokatalysatoren	848
4. Reaktionsgeschwindigkeiten und Quantenausbeuten	851
5. Herstellung und Eigenschaften von Photokatalysatoren	853
6. Stickstoff-Fixierung	861
7. C-H-Aktivierung	865
8. C-C- und C-N-Kupplungen	867
9. Zusammenfassung und Ausblick	874

## 1. Einleitung

Im Zusammenhang mit dem Problem der chemischen Nutzung von Solarenergie hat die Photochemie von Übergangsmetallkomplexen und Halbleiteroberflächen zunehmende Beachtung gefunden. Nach einem starken Anstieg der Zahl entsprechender Publikationen in den achtziger und siebziger Jahren, folgte eine Abnahme und neuerliche Zunahme vor und nach der Jahrtausendwende. Viele Übersichtsartikel erschienen auf den relevanten Gebieten wie homogene Metallkomplexe,<sup>[1]</sup> Photoelektrochemie an Halbleiterelektroden<sup>[2]</sup> und Halbleiterphotokatalyse an Kolloiden<sup>[3]</sup> oder Pulversuspensionen.<sup>[4]</sup> In der allgemeinen Photokatalyse – homogen und heterogen – befassen sich die meisten Arbeiten mit der Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, dem „heiligen Gral“ der Photochemie. Die Nutzung dieser Reaktion hat Jules Verne bereits im Jahr 1874 in seinem Buch „Das geheimnisvolle Eiland“ wie folgt vorhergesagt: „Ja, meine Freunde ich glaube, dass Wasser eines Tages als Brennstoff verwendet wird, und dass seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff eine unerschöpfliche Quelle von Wärme und Licht sein werden.“ Und 1911 schrieb Wilhelm Ostwald, dass „die Menschheit einen maximalen Teil ihres Energiebedarf von der Sonne decken sollte.“<sup>[5]</sup> Im Unterschied zu dieser artifiziellen Wasserspaltung wird in der Photosynthese, also der biologischen Wasserspaltung, anstatt Wasserstoff organische Materie durch C-C-Kupplung im Rahmen der CO<sub>2</sub>-Fixierung erzeugt. Die Schlüsselschritte dieses heterogenen Photokatalyseprozesses sind photoinduzierte Ladungstrennung, Ladungseinfang und interfacialer Elektronenaustausch mit Wasser. Im Gebiet der Halbleiterphotokatalyse dominieren aerobe Photooxidationen, da sie einen vollständigen Abbau von Schadstoffen in Luft und Wasser ermöglichen. Anders als die Wasserspaltung findet dieses Teilgebiet in der Luftreinigung bereits technische Anwen-

dung.<sup>[6]</sup> Im Unterschied zu diesen Spaltungs- und Abbaureaktionen gibt es in der Literatur nur wenige Arbeiten, die sich mit bindungsbildenden Reaktionen analog zur C-C-Kupplung der biologischen Photosynthese befassen. Eine derartige Nutzung der Sonnenenergie für artifizielle organische Synthesen wurde bereits 1912 von G. D. Ciamician vorgeschlagen: „In the arid lands there will spring up industrial colonies without smoke and without smokestacks; forests of glass tubes will extend over the plants and glass buildings will rise everywhere; inside of these will take place the photochemical processes that hitherto have been the guarded secret of the plants, but that will have been mastered by human industry which will know how to make them bear even more abundant fruit than nature, for nature is not in a hurry and mankind is.“<sup>[7,8]</sup>

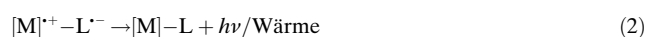
Einige jüngere Übersichtsartikel zur allgemeinen Photokatalyse organischer Reaktionen befassen sich am Rande auch mit der Halbleiterphotokatalyse, welche in der Regel zu gut bekannten Produkten führt und nur selten in präparativem Maßstab durchgeführt wird.<sup>[9]</sup> Im Gegensatz dazu handelt dieser Aufsatz im wesentlichen von präparativ wertvollen Bindungsknüpfungen, die durch Anregung von Halbleiterpulvern mit sichtbarem Licht in Gegenwart von gelösten Substraten ablaufen. Nur in einem Fall liegt der Halbleiter als ein dünner Film vor. Nach einer allgemeinen Einführung in die Halbleiterphotokatalyse werden neben einigen charakteristischen Methoden zur Herstellung und Charakterisierung von Photokatalysatoren vor allem die Gebiete der Stickstoff-

[\*] Prof. Dr. H. Kisch  
Department Chemie und Pharmazie, Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)  
E-Mail: kisch@chemie.uni-erlangen.de

Fixierung, der C-H-Aktivierung und neuer atomökonomischer Reaktionen diskutiert. All diese Prozesse enthalten als elementaren Reaktionsschritt die Bildung von N-H-, C-S-, C-C- und C-N-Bindungen. Die mechanistische Diskussion basiert auf dem experimentellen Nachweis der für die chemische Synthese postulierten Schlüsselschritte. Für den Anfänger auf dem Gebiet der Halbleiterphotokatalyse kann sie als grundlegende Anleitung dienen. Es wird auch versucht, die Vielzahl der bisherigen photokatalytischen Prozesse in zwei Reaktionsklassen zu kategorisieren, die unabhängig vom detaillierten Reaktionsmechanismus sind.

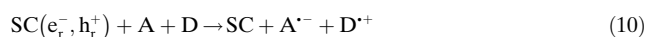
## 2. Grundlagen

Das allgemeine Prinzip der Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie ist in den Gleichungen (1)–(7) für die Sensibilisierung der Redoxreaktion  $A + D = A_{\text{red}} + D_{\text{ox}}$  durch einen Übergangsmetallkomplex zusammengefasst. Die drei Schlüsselschritte der photoinduzierten Ladungstrennung [Gl. (1)] und des Elektronenaustauschs mit den Donor- und Akzeptorsubstraten D und A führen zu primären Redoxprodukten [Gl. (3), (4)], die in die stabilen Endprodukte umgewandelt werden [Gl. (5), (6)]. Im Falle der solaren Energiespeicherung muss die Gesamtreaktion endergonisch sein, im Falle der solaren Energienutzung kann sie auch exergonisch sein. Obwohl viele Systeme den ersten Reaktionsschritt eingehen, ermöglichen nur einige sehr wenige auch die kritischen Elektronenaustauschschritte, da in den meisten Fällen die Ladungsrekombination überwiegt [Gl. (2)]. Selbst wenn die kritischen Schritte [Gl. (3), (4)] ablaufen, verhindert der Elektronenrücktransfer (BET) zwischen den primären Redoxprodukten [Gl. (7)] die Folgereaktionen zu den stabilen Endprodukten [Gl. (5), (6)].



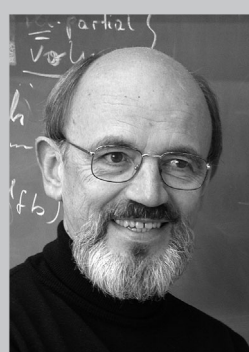
Das grundlegende Problem der chemischen Nutzung von Solarenergie ist daher, wie die Ladungsrekombination und Elektronenrückübertragung (BET) verhindert werden können. In homogenen Systemen kann das Problem teilweise gelöst werden, indem ein Redoxschritt, z.B. gemäß Gleichung (4) so schnell gemacht wird, dass er erfolgreich mit der Ladungsrekombination konkurrieren kann. Ein typisches Beispiel ist die Wasserstoffentwicklung beim Belichten einer wässrigen Lösung von Tris(bipyridyl)ruthenium(II) in Gegenwart von Methylviologen (*N,N'*-Dimethyl-4,4'-dipyridinium,  $MV^{2+}$ , entspricht A) und einem Reduktionsmittel wie Triethylamin (entspricht D). In diesem System unterliegt das im Schritt gemäß Gleichung (4) gebildete Radikalkation einer schnellen irreversiblen Zersetzung [Gl. (6)]. Dadurch wird der BET-Schritt [Gl. (7)] zu langsam, um mit der Bildung von  $A_{\text{red}}$  [Gl. (5)] konkurrieren zu können. Letzterer entspricht der Reduktion von Wasser durch das reduzierte Methylviologen.<sup>[10]</sup> In diesem System fungiert der Übergangsmetallkomplex daher als Photosensibilisator für zwei konsequente, homogene Elektronenübertragungen mit einem Donor und Akzeptor.

Die oben diskutierte Reaktionsfolge unterscheidet sich signifikant von der Photosensibilisierung durch einen Halbleiter (Halbleiterphotokatalyse, im Allgemeinen oft abkürzend als Photokatalyse bezeichnet), ein Prozess, in dem ein fester Photokatalysator simultan zwei heterogene Redoxreaktionen sensibilisiert. In Analogie zu Gleichungen (1)–(7) können die grundlegenden Elementarschritte in vereinfachender Weise gemäß Gleichungen (8)–(10) charakterisiert werden.



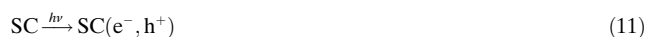
Lichtabsorption erzeugt unter anderem an der Oberfläche eingefangene reaktive Elektron-Loch-Paare. Es ist anzunehmen, dass die Distanz dieser Ladungszentren deutlich größer ist als in einem molekularen Sensibilisator. Daher kann die Ladungsrekombination langsam genug werden, um den gewünschten interfacialen Elektronenaustausch (IFET) an der Grenzfläche Festkörper/Lösung oder Festkörper/Gas zu ermöglichen. Es wird betont, dass die konsekutiv ablaufenden Elektronenaustauschreaktionen der homogenen Variante [Gl. (3), (4)] im heterogenen System konzentriert ablaufen [Gl. (10)]. Die anschließenden Folgereaktionen werden wie im homogenen Fall durch Gleichungen (5)–(7) beschrieben.

Prinzipiell erwartet man, dass der angeregte Halbleiter in Analogie zu einem Molekül auch zu einer Energieübertragung fähig ist [Gl. (11) und (12)]. Tatsächlich wurde über die Bildung von Singulett-Sauerstoff an Titandioxid berichtet.<sup>[11]</sup> Allerdings kann diese nicht nur über eine Energieübertragung, sondern auch über eine primäre Elektronenübertra-



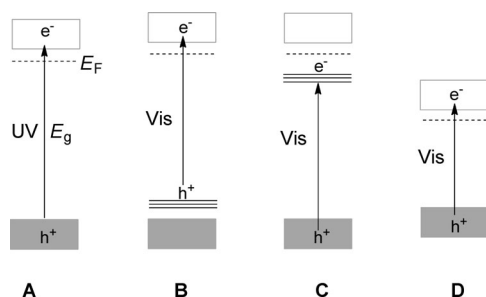
Horst Kisch, Jahrgang 1942, Chemiestudium an der Universität Wien, Promotion 1969 bei Prof. Dr. O. E. Polansky, 1968–1984 am Max-Planck-Institut für Strahlenchemie in Mülheim a.d. Ruhr, seit 1984 Professor für Anorganische Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Sein Interesse galt zunächst der katalytischen Aktivierung von 1,2-Diazenen und dem Zusammenhang zwischen Charge-Transfer-Charakter und elektrischer Leitfähigkeit in Metalldithiolen/Viologen-CT-Komplexen. In letzter Zeit standen halbleiterkatalysierte Additionsreaktionen cyclischer Olefine an 1,2-Diazene und Imine, die Photofixierung von Luftstickstoff und die Entwicklung neuer Halbleiterkatalysatoren für Reaktionen mit Tageslicht im Mittelpunkt seiner Arbeiten.

ung auf  $O_2$  und nachfolgende Loch-Oxidation des gebildeten Superoxids ablaufen [Gl. (13)].<sup>[11a,b]</sup>



## 2.1. Primärprozesse

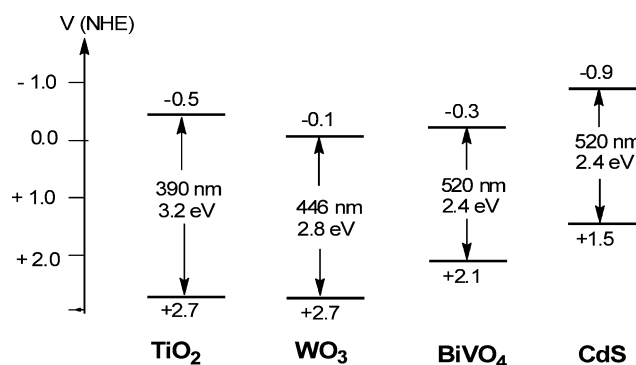
Abhängig von der detaillierten elektronischen Struktur können die Band-zu-Band-Übergänge (Abbildung 1, Fälle A und D) erlaubt oder verboten sein, im allgemeinen als direkte



**Abbildung 1.** Schematische Darstellung der Lichtabsorption durch einen n-Halbleiterkristall. Im Falle eines p-Halbleiters liegt das Fermi-Niveau  $E_F$  nahe der oberen Valenzbandkante. Schattierte und offene Rechtecke entsprechen besetzten bzw. unbesetzten Energiebändern, horizontale Striche lokalisieren elektronische Zustände. Der Abstand zwischen Fermi-Niveau und der unteren Leitungsbandkante hängt vom Dotierungsgrad ab und liegt für die meisten n-Halbleiter im Bereich von 0.1–0.3 eV.

oder indirekte Übergänge bezeichnet. Dementsprechend sind die Absorptionskoeffizienten für direkte Halbleiter wie Zink- oder Cadmiumsulfid viel größer als für indirekte wie z.B. Titandioxid. Weiters besitzt das Absorptionsspektrum direkter Halbleiter ein steilen Anstieg, der im Falle der indirekten Halbleiter wesentlich flacher ist.<sup>[12]</sup> In einfachen binären Oxiden und Sulfiden hat das Valenzband Sauerstoffcharakter, während zum Leitungsband im Wesentlichen Metallorbitale beitragen. Es wird erinnert, dass diese Energiebänder über das ganze Kristallgitter delokalisiert sind. Der Bandabstand  $E_g$  entspricht der Energiedifferenz zwischen den Bandkanten von Valenz- und Leitungsband. Er bestimmt damit die für eine optische Anregung erforderliche Mindestenergie. Für das viel verwendete Titandioxid in der Anatasmodifikation beträgt er 3.2 eV und bedeutet damit, dass nur Licht mit Wellenlängen kürzer 390 nm absorbiert werden kann (Abbildung 2; entspricht Fall A in Abbildung 1). Für Cadmiumsulfid liegen die entsprechenden Werte bei 2.4 eV und 520 nm (Abbildung 2, entspricht Fall D in Abbildung 1).

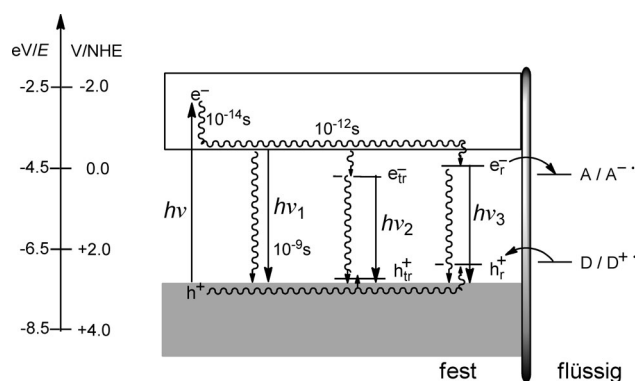
Die obige Diskussion gilt für einen *idealen* Halbleiterkristall ohne Verunreinigungen und Strukturdefekte. Diese Bedingung wird in der realen Welt der praktischen Photokatalyse allerdings nie erfüllt. Als Konsequenz erscheinen



**Abbildung 2.** Bandkantenlagen einiger Halbleiterpulver in Kontakt mit neutralem Wasser, Absorptionskanten und Bandabstände.  $TiO_2$ ,<sup>[13]</sup>  $WO_3$ ,<sup>[14]</sup>  $BiVO_4$ ,<sup>[15]</sup>  $CdS$ .<sup>[16]</sup>

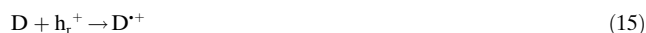
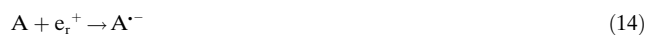
daher in einem realen Kristall innerhalb der Bandlücke neue, lokalisierte Energieniveaus, im Allgemeinen als Oberflächenzustände bezeichnet. Auch die Adsorption von Lösungsmitteln und Substraten kann zur Bildung dieser meist schwer nachzuweisenden Energieniveaus führen. Diese Oberflächenzustände können sowohl als Rekombinations- als auch Reaktionszentren fungieren, welche den IFET und damit die photokatalytische Aktivität bestimmen. In Abbildung 1 sind zwei typische Lagen dieser Zustände wiedergegeben, wobei diese in den Fällen B und C besetzt bzw. unbesetzt sind. In Abhängigkeit von ihrer Konzentration können sie die Absorption sichtbaren Lichts ermöglichen. Dies kann z.B. durch Dotieren oder Oberflächenmodifikation erreicht werden. In manchen Fällen führt die elektronische Anregung innerhalb dieser neuen Absorptionsbande auch zu einer durch sichtbare Licht (Vis) hervorgerufenen photokatalytischen Aktivität von Halbleitern wie  $TiO_2$ , die ansonsten nur im Ultravioletten (UV) aktiv sind. In diesen Fällen wird im elektronischen Absorptionsspektrum auf der steilen, niederenergetischen Flanke der Band-zu-Band-Absorption eine schwache Schulter beobachtet. Dies bedeutet nicht, dass der Bandabstand des Halbleiters sich geändert hat, wie in der Literatur oft irreführend angenommen. Eine derartige Verkleinerung des Bandabstands entspricht dagegen dem Fall D der Abbildung 1 und wird durch eine Verschiebung der steilen Absorptionsflanke nachgewiesen. Beispiele sind  $Cr^{III}$ -dotiertes Titandioxid und Stickstoff-dotierte Calciumtitanate.<sup>[17]</sup>

In Schema 1 sind die nach Lichtabsorption eines Halbleiterpulvers in Kontakt mit einem gelösten Donor D und Akzeptor A ablaufenden Primärprozesse zusammengefasst. Dissoziation und Relaxation des durch Lichtabsorption gebildeten Exzitons führt zu Elektronen und Löchern, die nahe an den entsprechenden Kanten von Leitungs- bzw. Valenzband liegen. Von dort können sie strahlende und nichtstrahlende Rekombination eingehen und teilweise an unreaktiven ( $e_{tr}^-$ ,  $h_{tr}^+$ ) sowie reaktiven Oberflächenzentren ( $e_r^-$ ,  $h_r^+$ ) eingefangen werden. Die entsprechenden Energieniveaus liegen dabei an der Oberfläche und nicht im Volumen des Festkörpers, wie aus dem vereinfachten Schema 1 angenommen werden könnte. Die angeführten Lebensdauern stammen von Untersuchungen an kolloidalem Titandioxid.<sup>[18]</sup> Eine



**Schema 1.** Photochemische Primärprozesse an der Grenzfläche fest/flüssig. Gerade und gewellte Pfeile entsprechen strahlenden bzw. nicht-strahlenden Prozessen. Der vertikale Balken symbolisiert die Grenzfläche. In diesem Schema gewinnen Elektronen und Löcher an Stabilität, wenn sie nach unten bzw. oben wandern. Alle elektrochemischen Potentiale von Bandkanten und Fermi-Niveaus in diesem Aufsatz sind relativ zur Normalwasserstoffelektrode angegeben und beziehen sich auf einen Halbleiter in Kontakt mit neutralem Wasser. Die Elektronenenergie (eV) ist auf das Vakuumniveau (0 eV) bezogen.

Bandverbiegung, wie sie für die Ladungstrennung an Einkristallelektroden diskutiert wird, ist bei den meisten hier behandelten Halbleiterpulvern nicht relevant, da die Kristallitgrößen von 20–100 nm zu klein für das Entstehen einer Verarmungsrandschicht sind. In Einklang damit ist die Effizienz der photoelektrochemischen Licht-Strom-Umwandlung an einer Titandioxidpulverelektrode nicht vom angelegten Potential abhängig, sondern vom Redoxpotential des Elektronendonors.<sup>[19]</sup> Dies bedeutet, dass die Effizienz der Ladungstrennung durch die Konkurrenz zwischen Rekombination und IFET-Reaktionen bestimmt wird. Die experimentelle Unterscheidung der verschiedenen Oberflächenzentren gelingt in wenigen Fällen durch Kombination von Lumineszenzlöschung und Produktinhibierung, analog zu homogenen photochemischen Systemen. (siehe Abschnitt 8.1). Das reaktive Elektron-Loch-Paar kann IFET-Reaktionen mit A und D eingehen, wenn die entsprechenden Redoxpotentiale an geeigneten Stellen innerhalb der Bandlücke liegen, wie in Schema 1 angegeben [Gln. (14), (15)]. In manchen Fällen ist der IFET mit einem Protonentransfer gekoppelt (siehe Abschnitt 6–8). Folgereaktionen der primären Redoxprodukte führen im allgemeinen zu reduzierten und oxidierten Produkten [Gl. (16)], und nur in sehr wenigen Fällen kann eine intermolekulare Bindungsknüpfung zu einem einzigen Additionsprodukt führen [Gl. (17)].

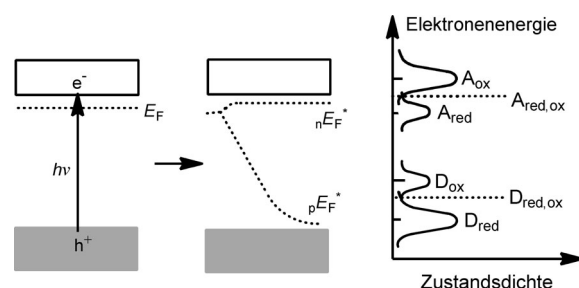


Während der erste Fall dem klassischen Reaktionsschema der Photoelektrochemie entspricht, ist der zweite Fall neu

und kann auch die Addition von drei Substraten umfassen (siehe Abschnitte 7 und 8). In diesem Zusammenhang haben wir vor einiger Zeit vorgeschlagen, das erste und zweite Reaktionsschema als Halbleiterphotokatalyse Typ A bzw. Typ B zu bezeichnen.<sup>[20]</sup> Im Allgemeinen wird angenommen, dass D und A an der Halbleiteroberfläche adsorbiert sein müssen, um genügend schnelle IFET-Reaktionen einzugehen. Allerdings sind auch Redoxreaktionen mit Substraten bekannt, die bis zu mehreren Millimetern von der Oberfläche entfernt sind. Ein seltenes Beispiel dafür sind aerobe Oxidationen, in denen der IFET mit adsorbiertem Sauerstoff und Wasser zu reaktiven Sauerstoffverbindungen wie OH<sup>-</sup> und HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Radikalen führt, die dann zu den distanten Substraten diffundieren.<sup>[21]</sup>

Das vereinfachte Schema 1 enthält keine Redoxreaktionen der Elektron-Loch-Paare mit dem Halbleitermaterial selbst (Photokorrosion). Dieser Prozess der Photokorrosion führt zur Zerstörung der Oberfläche und daher zur Katalysatordeaktivierung. Während Titandioxid sehr photostabil ist, unterliegen Zink- und Cadmiumsulfid in Abwesenheit von Sauerstoff der Photokorrosion zu elementarem Metall und Schwefel. Unter Sauerstoff entstehen Metall- und Sulfationen als Endprodukte. Generell scheint die Tendenz zur Photokorrosion in hochreinen Photokatalysatoren starker ausgeprägt zu sein als in weniger reinen, einhergehend mit einer geringeren photokatalytischen Aktivität. Dies deutet darauf hin, dass Oberflächenzustände auf Kosten der Photokorrosion nicht nur die unerwünschte Ladungsrekombination begünstigen, sondern auch den gewünschten IFET.

Um abzuschätzen, ob die IFET-Reaktionen gemäß Gleichungen (14), (15) thermodynamisch erlaubt sind, müssen neben den Redoxpotentiale  $A_{red}^0$  und  $D_{red}^0$  auch die Reorganisationsenergien  $\chi$  berücksichtigt werden.<sup>[22]</sup> Der Wert von  $\chi$  entspricht der Differenz zwischen Standardpotential und Maximum der Zustandsdichte. Der Einfachheit halber wird angenommen, dass er für die Reduktions- und Oxidationsreaktion etwa gleich groß ist (Schema 2). Damit ergibt sich die Energiedifferenz zwischen der reduzierten und oxidierten Form eines Redoxsystems zu  $2\chi$ . Dementsprechend ist der IFET thermodynamisch erlaubt, wenn das quasi-Fermipotential der reaktiven Elektronen ( $nE_F^*$ ) gleich



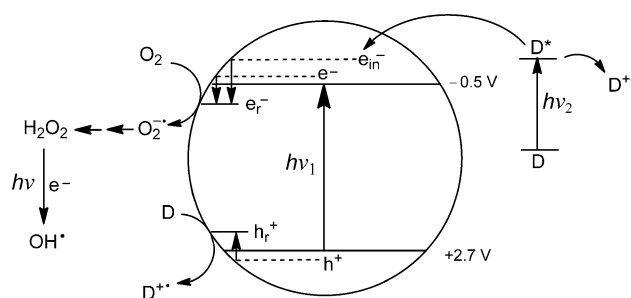
**Schema 2.** Zur Thermodynamik des interfacialen Elektronentransfers (IFET) zwischen reaktiven Elektron-Loch-Paaren und gelösten Donor- und Akzeptorsubstraten D bzw. A.  $nE_F^*$  und  $pE_F^*$  bezeichnen die quasi-Fermipotential der Elektronen bzw. positiven Löcher. Die gezeigten Zustandsdichten entsprechen dem häufig anzutreffenden Fall, dass die Konzentrationen von  $A_{ox}$  und  $D_{red}$  viel größer als die von  $A_{red}$  und  $D_{ox}$  sind.  $A_{ox}$  und  $D_{ox}$  entsprechen unbesetzten elektronischen Zuständen.



oder negativer ist als das Potential ( $A^0_{\text{red}} + \chi$ ), während das quasi-Fermipotential der reaktiven Löcher ( $pE_F^*$ ) gleich oder positiver als ( $D^0_{\text{red}} + \chi$ ) ist. Als quasi-Fermipotential wird das unter Belichtung gemessene Fermi-Potential bezeichnet.<sup>[23]</sup> Die beiden Werte unterscheiden sich in der Regel nur geringfügig.<sup>[13]</sup> In Abhängigkeit von der mit dem Redoxvorgang verbundenen Struktur- und Lösungsmittelumordnung liegen die Reorganisationsenergien nicht selten im Bereich eines halben Elektronenvolts. Für die Photooxidation von Thio-cyanat an kolloidalem Titandioxid wurde ein Wert von 0.6 eV berichtet.<sup>[24]</sup> Da die Reorganisationsenergien aber meist unbekannt sind, werden für die thermodynamische Abschätzung in der Regel nur die Standardpotentiale verwendet, ohne auf diese Vernachlässigung hinzuweisen. Da aber andererseits auch die Potentiale der reaktiven Elektron-Loch-Paare, d.h. die quasi-Fermipotentiale, nur näherungsweise bekannt sind – meist werden die den Bandkanten entsprechenden Maximalwerte verwendet – sind solche Abschätzungen mit Vorsicht zu bewerten.

In vielen Fällen ist noch ein thermisch aktiver Redoxkatalysator nötig, um die IFET-Reaktionen so schnell zu machen, dass sie erfolgreich mit den Rekombinationsprozessen konkurrieren können. Ein typisches Beispiel ist die Photoreduktion von Wasser durch Natriumsulfit in Gegenwart von mit wenigen Gewichtsprozent metallischen Platins beladenem Cadmiumsulfid (Pt/CdS).<sup>[25]</sup> Diese Platinisierung verschiebt das quasi-Fermipotential der Elektronen kathodisch von  $-0.30$  V nach  $-0.60$  V (bei pH 7) und erhöht daher die Triebkraft der Wasserreduktion.<sup>[26]</sup> In Abwesenheit von Platin findet keine Wasserstoffbildung statt. Typische Redoxkatalysatoren für den oxidativen IFET sind kolloidales  $\text{RuO}_2$  und  $\text{IrO}_2$ . Letzteres photokatalysiert überraschenderweise die Sauerstoffbildung aus Wasser durch Silbernitrat auch bei Belichtung in Abwesenheit eines Halbleiters.<sup>[27]</sup> Es wird festgehalten, dass die IFET-Prozesse für eine chemische Nutzung von Lichtenergie essentiell sind. Die dabei gebildeten Primärprodukte  $A^-$  und  $D^+$  reagieren in thermischen Sekundärreaktionen zu den stabilen Endprodukten [Gln. (16), (17)]. Die Bruttoreaktion kann dabei sowohl endo- als auch exotherm sein, entsprechend einer Speicherung bzw. Nutzung von Lichtenergie, wie z.B. der Wasserspaltung bzw. erschöpfenden aeroben Oxidation von Schadstoffen.

Von Halbleiteroberflächen katalysierte aerobe Photooxidationen werden bereits in technischem Maßstab zur Luftreinigung eingesetzt,<sup>[28]</sup> während die Entfernung von Schadstoffen aus Wasser noch weitgehend ein intensiv bearbeitetes Gebiet der Grundlagenforschung ist. Im Unterschied zu der auf Adsorption beruhenden herkömmlichen Luftreinigung, welche noch anschließende Desorption und chemischen Abbau erfordert, wird der Schadstoff durch Photokatalyse in einem einzigen Prozess vollständig zu unbedenklichen Endprodukten wie Kohlendioxid und Wasser oxidiert (Mineralisierung). Die derartigen Photooxidationen zugrunde liegenden zwei Mechanismen werden im Folgenden genutzt, um die zwei wesentlichen Funktionen der Halbleiteroberfläche während einer photokatalytischen Reaktion zu illustrieren (Schema 3). In der direkten Halbleiterphotokatalyse ( $h\nu_1$ ) wird das Licht vom Halbleiter absorbiert, und



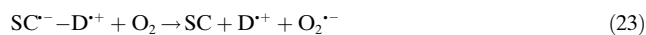
**Schema 3.** Schematische Darstellung der Primärprozesse bei der direkten ( $h\nu_1$ ) und indirekten ( $h\nu_2$ ) Halbleiterphotokatalyse am Beispiel von Titandioxid-katalysierten aeroben Photooxidationen. Der Kreis symbolisiert einen großen Halbleiterkristall oder ein Aggregat von Nanokristallen. Die beiden horizontalen Linien kennzeichnen die Bandkantenlagen bei pH 7.

die Ladungsrekombination wird durch schnellere IFET-Reaktionen teilweise unterbunden [Gl. (18), (19) und linke Seite von Schema 3]. Die Oxidation des Schadstoffs D kann auch über das OH-Radikal erfolgen, welches durch konkurrierende Wasseroxidation entstehen kann. In der indirekten Halbleiterphotokatalyse wird das Licht dagegen vom Substrat D absorbiert ( $h\nu_2$ ). Ist sein Reduktionspotential im angeregten Zustand negativ genug, kann ein Elektron in das Leitungsband übertragen werden. Die resultierende räumliche Trennung von reaktivem Elektron und Radikalkation  $D^+$  sollte die Geschwindigkeit der Elektronenrückübertragung (BET, [Gl. (20)]) verringern und damit die Reduktion von Sauerstoff und den oxidativen Abbau von  $D^+$  durch Superoxid oder seine Folgeprodukte begünstigen [Gl. (18), (21)]. Somit wird bei der indirekten Photokatalyse kein Valenzbandloch gebildet, und der Halbleiter fungiert als ein Elektronenrelais, das die unerwünschte BET-Reaktion unterdrückt.<sup>[29]</sup>

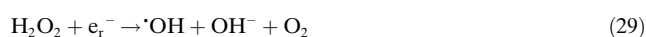


In manchen Fällen führt die elektronische Wechselwirkung zwischen Substrat und Halbleiteroberfläche zum Erscheinen einer neuen Absorptionsbande mit Charge-Transfer-Charakter. Typische Beispiele sind kondensierte Aromaten und Schwefeldioxid.<sup>[30]</sup> Im Falle von aromatischen 1,2-Diolen wie Catechol entstehen sehr stabile, rote Chelatkomplexe. Die neue, breite Absorptionsbande beginnt bei etwa 600 nm und hat ein Maximum bei 420 nm.<sup>[31]</sup> Im Unterschied zu aliphatischen Alkoholen können aromatische daher in Gegenwart von Titandioxid nicht nur durch ultraviolette, sondern auch durch sichtbares Licht oxidiert werden. Auch in letzterem Fall erzeugt, wie schon oben diskutiert, die Lichtabsorption ein Leitungsbandelektron und ein Donor-Radikalkation [Gln. (22), (23)]. Dies geschieht aber über einen optischen Elektronentransfer [Gl. (22)] und nicht über einen photoinduzierten Elektronentransfer, in

welchem zunächst der angeregte Zustand von D gebildet wird (siehe Schema 3). Unabhängig von diesem mechanistischen Unterschied in der Ladungstrennung, ist in beiden Fällen kein Valenzbandloch beteiligt, und der CT-Mechanismus kann daher als indirekte Halbleiterphotokatalyse klassifiziert werden.



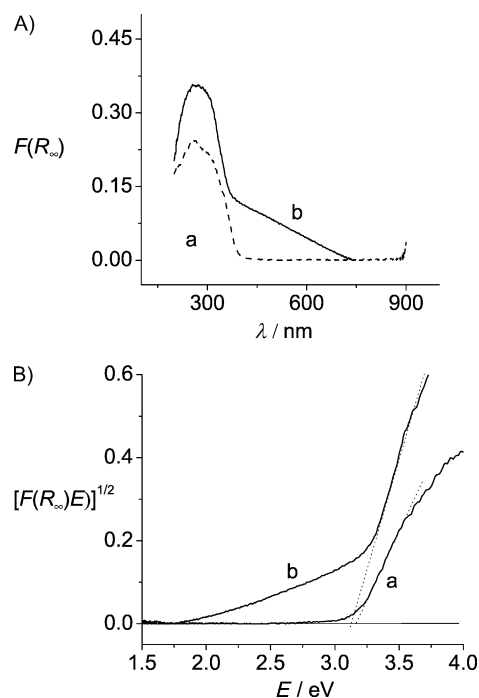
Sowohl direkte als auch indirekte Photokatalyse wandeln das primär gebildete Superoxid in reaktive Sauerstoffverbindungen hoher Oxidationskraft um [Gl. (24)–(29)]. Sie können Autoxidationsreaktionen induzieren und sind auch am oxidativen Abbau des primären Radikalkations beteiligt. Die Reduktionspotentiale betragen 0.94 V ( $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), 1.29 V ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) und 1.90 V ( $\text{OH}^{\bullet}/\text{OH}^-$ ).<sup>[32]</sup>



### 3. Charakterisierung von Photokatalysatoren

Zusätzlich zu Standardmethoden der Charakterisierung heterogener Katalysatoren wie Elementaranalysen des Volumens und der Oberfläche, Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD), Messung der spezifischen Oberfläche, Diffuse Reflexionsspektroskopie (DRS), Emissionsspektroskopie und Elektronenspinresonanz (ESR)<sup>[33]</sup> sind vor allem photoelektrochemische Experimente von grundlegender Bedeutung. Nur diese können das Vorliegen von Halbleitereigenschaften nachweisen und damit einen allgemeinen Photokatalysatormechanismus ausschließen, welcher keine simultanen reduktiven und oxidativen IFET-Reaktionen beinhaltet.<sup>[34]</sup> Die Lebensdauern der durch Lichtabsorption gebildeten Ladungen können durch Messung von zeitaufgelöster DRS, Photolumineszenz<sup>[35]</sup> und Oberflächen-Photospannung (Dember-Spannung) erhalten werden. Die Abklingkurven der Photospannung bestehen im Allgemeinen aus einer langsamen und schnellen Komponente, entsprechend der Ladungsrekombination im Volumen und an der Oberfläche. Aus dem Vorzeichen der Photospannung lässt sich auf das Vorliegen von n- oder p-Charakter des Halbleitermaterials schließen.<sup>[36]</sup> Typische Lebensdauern der für die Halbleiterphotokatalyse relevanten Oberflächenladungen liegen im Bereich von Mikro- und Nanosekunden.

Bandabstände werden durch einfache DRS-Messungen erhalten. Nach dieser Methode wird die diffuse Reflexion des Pulvers relativ zu einem Weißstandard wie Aluminiumoxid



**Abbildung 3.** A) Diffuse Reflexionsspektren von a) TiO<sub>2</sub> und b) TiO<sub>2</sub>-C. B) Die modifizierte Auftragung ( $E$  = Energie des anregenden Lichts) ergibt Bandabstände von a) 3.16 eV für TiO<sub>2</sub> und b) 3.11 eV für TiO<sub>2</sub>-C.

oder Bariumsulfat bestimmt (Abbildung 3 A). Die zur Absorbanz äquivalente Kubelka-Munk-Funktion  $F(R_\infty)$  wird gemäß Gleichung (30) erhalten. Darin ist  $R_\infty$  die diffuse Reflexion [Gl. (31)] einer unendlich dicken Schicht der Probe,  $k$  und  $S$  entsprechen den Absorptions- und Streukoeffizienten. Es wird erinnert, dass Gleichung (30) unter folgenden Voraussetzungen gilt: a) monochromatische Belichtung, b) unendlich dicke Probenschicht (wird für die meisten Pulver ab etwa 5 mm erreicht), c) kleine Probenkonzentration, d) gleichmäßige Verteilung und e) Abwesenheit von Fluoreszenz. Obwohl bekannt ist, dass die Verdünnung der Probe mit Weißstandard die Auflösung erhöht, wird dies in der Literatur nur selten durchgeführt.<sup>[37]</sup>

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty = k/S \quad (30)$$

$$R_\infty = R_{\text{Probe}} / R_{\text{Standard}} \quad (31)$$

Um den Bandabstand zu erhalten, wird eine modifizierte Kubelka-Munk-Funktion in Abhängigkeit von der Energie des anregenden Lichts gemäß Gleichung (32) aufgetragen.

$$(F(R_\infty)h\nu)^{1/n} \propto h\nu - E_g \quad (32)$$

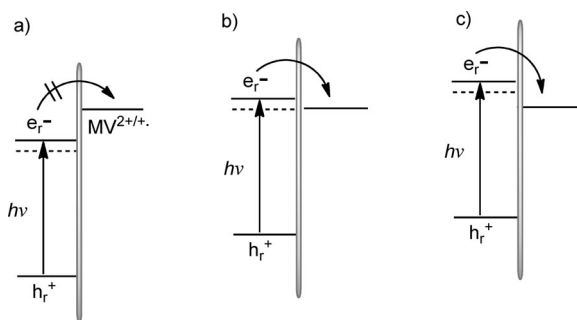
Extrapolation des linearen Teils ergibt den Bandabstand (Abbildung 3 B). Die Zahl  $n$  ist von der Natur des Band-zu-Band-Übergangs abhängig. Sie beträgt 1 für einen direkten und 0.5 für einen indirekten Halbleiter kristalliner Struktur.<sup>[38]</sup> Eine eindeutige Unterscheidung ist aufgrund des oft großen Extrapolationsfehlers manchmal schwierig.<sup>[39]</sup> In Abbildung 3 ist das Verfahren am Beispiel von unbehandeltem

und von Kohlenstoff-modifiziertem Titandioxid (siehe Abschnitt 5) dargestellt. Die oft angewendete analoge Extrapolation der unmodifizierten Kubelka-Munk-Funktion ist nicht korrekt.

Das quasi-Fermipotential der Elektronen ( $nE_F^*$ , Schema 2) kann aus dem Auftrittspotential des Photostroms<sup>[2e,40]</sup> oder aus der Sättigung des Photostroms mit steigender Lichtintensität<sup>[41]</sup> erhalten werden. In beiden Fällen ist eine Elektrode aus leitfähigem Glas nötig, die den Halbleiter als eine dünne Pulverschicht enthält. Liegt das quasi-Fermipotential in der Nähe eines pH-unabhängigen Reduktionspotentials eines gelösten Redoxsystems wie z.B. Methylviologen ( $MV^{2+}$ ), kann die sogenannte Suspensionsmethode verwendet werden, falls das Fermi-Potential pH-abhängig ist.<sup>[13,42]</sup> Letzteres gilt für die meisten oxidischen und sulfidischen Halbleiter und entspricht meistens der pH-Abhängigkeit der Wasserstoffelektrode, wie in Gleichung (33) zusammengefasst ( $k = 0.059$  V).

$$E_F(\text{pH}) = E_F(\text{pH} 0) - k \text{pH}_0 \quad (33)$$

In alkalischer Lösung liegt das Fermi-Potential daher bei negativeren Werten als in neutraler oder saurer Lösung. Gemäß der Thermodynamik ist die IFET-Reduktion von Methylviologen nur dann erlaubt, wenn das quasi-Fermipotential gleich oder negativer als das Methylviologenpotential von  $-0.44$  V wird (Schema 4,  $\text{pH} = \text{pH}_0$ ). Beim  $\text{pH}_0$ -

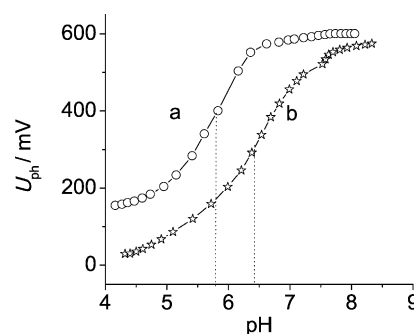


**Schema 4.** Schematische Darstellung der pH-Abhängigkeit der IFET-Reduktion von Methylviologen an einer photoangeregten Halbleiteroberfläche. a)  $\text{pH} < \text{pH}_0$ , b)  $\text{pH} = \text{pH}_0$ , c)  $\text{pH} > \text{pH}_0$ .

Wert ist daher das quasi-Ferminiveau gleich dem Potential von Methylviologen. Dies äußert sich am Auftreten eines Photostroms und der blauen Farbe des Methylviologenradikalkations. Bei weiterer Erhöhung des pH-Werts erfolgt ein linearer Anstieg des Photostroms. Die IFET-Oxidation besteht in Abhängigkeit vom Reduktionspotential von  $h_r^+$  aus der Oxidation von Wasser bzw. einem anderen Donor oder des Halbleiters selbst (Photokorrosion).<sup>[13,42]</sup> Ursprünglich wurde der Photostrom einer Pulversuspension mit einer Standard-Dreielektrodenanordnung als Funktion des pH-Werts gemessen. Als Arbeitselektrode fungierte dabei ein Platinplättchen. Der pH-Wert der Suspension beim Beginn des Photostroms entspricht dem  $\text{pH}_0$ -Wert. Je nach Natur von Belichtungseinheit und Halbleiter können die  $nE_F^*$ -Werte von der Lichtintensität abhängen. Wurde letztere auf das

zehnfache erhöht, verschob sich im Falle von Cadmiumsulfid das quasi-Fermipotential um  $0.027$  V kathodisch.<sup>[13]</sup> Alle Werte in diesem Aufsatz wurden gemäß Gleichung (33) auf pH 7 umgerechnet und beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode, wenn nicht anders vermerkt.

Wird bei der Suspensionsmethode statt des Photostroms die Photospannung zwischen der Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode gemessen, erhält man einen sigmoidalen Verlauf der Spannungs-pH-Kurve.<sup>[42a]</sup> Beim pH-Wert des Wendepunkts ( $\text{pH}_0$ ) ist das quasi-Fermipotential gleich dem pH-unabhängigen Reduktionspotential des Akzeptors, z.B. Methylviologen. Als Beispiele sind die „Titrationskurven“ von unbehandeltem und von Kohlenstoff-modifiziertem Titandioxid in Abbildung 4 wiedergegeben. Das quasi-Fermi-

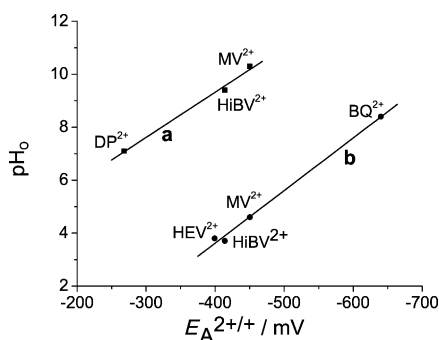


**Abbildung 4.** Abhängigkeit der Photospannung vom pH-Wert einer Suspension von a)  $\text{TiO}_2$  und b)  $\text{TiO}_2\text{-C}$  unter polychromatischer Belichtung ( $\lambda \geq 320$  nm) in Stickstoffatmosphäre.<sup>[43]</sup>

potential von  $\text{TiO}_2$  beträgt  $-0.52$  V, während es für  $\text{TiO}_2\text{-C}$  etwas anodisch verschoben bei  $-0.48$  V gefunden wird.<sup>[43]</sup> Wie oben erwähnt, muss der Faktor  $k$  in Gleichung (33) bekannt sein, um alle quasi-Fermipotentiale auf denselben pH-Wert beziehen zu können. Für Suspensionen kann dieser aus der Steigung der Titrationskurve oberhalb des Umschlagpunkts<sup>[42a]</sup> oder aus dem linearen Anstieg des Photostroms mit steigendem pH-Wert<sup>[13]</sup> erhalten werden. Wegen sehr niedriger Photoströme und beträchtlicher Spannungsschwankungen waren in unseren Händen beide Verfahren nur schlecht reproduzierbar. Bessere Ergebnisse ergaben sich, wenn der  $\text{pH}_0$ -Wert nicht nur für ein, sondern für eine Reihe von pH-unabhängigen Redoxsystemen gemessen wurde.<sup>[44]</sup> Abbildung 5 zeigt die lineare Abhängigkeit des  $\text{pH}_0$ -Werts vom Reduktionspotential des Akzeptors. Aus den beiden Steigungen ergeben sich für Titandioxid und das Chloroplatinat(IV)-modifizierte Material  $k$ -Werte von  $0.050$  V bzw.  $0.060$  V (siehe Abschnitt 5).

Mit Kenntnis des quasi-Fermipotentials der Elektronen kann durch Addition des Bandabstands auch das Potential der Valenzbandlücken erhalten werden. Diese etwas grobe Vorgehensweise beruht auf der Annahme, dass beide Potentiale sehr nahe an den entsprechenden Bandkanten liegen (siehe Schema 2). Da die meisten hier diskutierten Pulver hochdotierte n-Halbleiter sind, ist dies eine nicht unbegründete Annahme. Es muss noch erwähnt werden, dass die Position des Fermi-Potentials nicht nur von Verunreinigungen und Modifikatoren, sondern auch von der Natur der adsor-

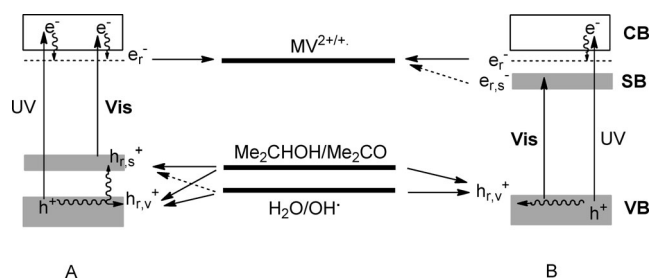




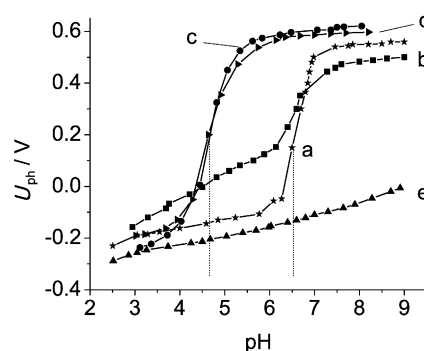
**Abbildung 5.** Abhängigkeit des  $\text{pH}_0$ -Werts von a) unbehandeltem und b) mit Chloroplatinat(IV) modifiziertem Titandioxid vom Reduktionspotential diverser Bipyridiniumakzeptoren.  $\text{MV}^{2+}$  = Methylviologen,  $\text{HiBV}^{2+}$  =  $N,N'$ -Bis(2-methyl-3-hydroxypropyl)-4,4'-dipyridinium,  $\text{HEV}^{2+}$  =  $N,N'$ -Bis(2-hydroxyethyl)-1,1'-dipyridinium,  $\text{BQ}^{2+}$  =  $N,N'$ -1,4-Butandiy-2,2'-bipyridinium,  $\text{DP}^{2+}$  =  $N,N'$ -1,2-Ethandiyphenanthrolinium.<sup>[44]</sup>

bierten Substrate und vom Lösungsmittel abhängt. So wurde eine kathodische Verschiebung von bis zu 1.0 V berichtet, wenn die Oberfläche eines CdS-Einkristalls von elementarem Schwefel und Cadmium gereinigt wurde.<sup>[45]</sup> Und eine kathodische Verschiebung ergab sich, wenn Titandioxid statt in Wasser in Acetonitril suspendiert war.<sup>[46]</sup>

Werden in der Suspensionsmethode die Photospannungen bei verschiedenen Wellenlängen gemessen, lassen sich detaillierte Informationen über die elektronische Struktur des Halbleiterpulvers und Primärprozesse an der Phasengrenze fest/flüssig erhalten.<sup>[47]</sup> Die Vorgangsweise wurde erstmalig an der experimentellen Bestimmung von Oberflächenzuständen für ein modifiziertes Titandioxid ( $\text{TiO}_2\text{-N,C}$ ) illustriert.  $\text{TiO}_2\text{-N,C}$  erhielt man durch thermische Behandlung von Anataspulver mit Harnstoff bei 400 °C. Das leicht gelbliche Pulver besitzt neben der typischen UV-Absorption von Titandioxid noch eine schwache Schulter im sichtbaren Spektralbereich, die vom kovalent an die Oberfläche gebundenen Modifikator, einem Poly(aminotri-s-triazin)-Sensibilisator, stammt (siehe Abschnitt 5).  $\text{TiO}_2\text{-N,C}$  kann als Kern-Schale-Teilchen betrachtet werden, in dem der Titandioxidkern kovalent mit einer „N,C“-Schale verbunden ist.<sup>[48]</sup> Es photokatalysiert vollständige aerobe Oxidationen von Chlorphenolen und Ameisensäure mit sichtbarem Licht (Vis). Um festzustellen, ob die für die Vis-Aktivität verantwortlichen elektronischen Zustände nahe an der Valenzband- oder Leitungsbandkante liegen (Schema 5, Teile A und B), wurden die Photospannungsmessungen unter polychromatischer UV/Vis-, UV- und Vis-Anregung durchgeführt. Belichtung bei  $\lambda > 300$  nm (UV/Vis) ergibt das quasi-Fermipotential und damit die Lage von  $e_r^-$  bei  $-0.48$  V, wie aus dem gemessenen  $\text{pH}_0$ -Wert von 6.6 folgt. Das simultan gebildete  $h_{r,v}^+$  sollte im Bereich des Valenzbands liegen, da es Wasser zum OH-Radikal oxidieren kann (Abbildung 6a, Schema 5). Das gleiche Ergebnis wird erhalten, wenn nur UV-Licht ( $\lambda \leq 400$  nm) verwendet wird. Dies deutet auf keinen oder nur einen sehr geringen Anteil des sichtbaren Lichts am Ergebnis des UV/Vis-Experiments hin. Im Einklang damit wird im gesamten pH-Bereich keine Reduktion von Methylviologen beobachtet, wenn nur mit sichtbarem Licht ( $\lambda > 420$  nm) belichtet wird (Abbildung 6e).

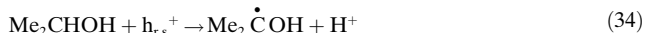


**Schema 5.** Wellenlängenabhängige IFET-Reaktionen von  $\text{TiO}_2\text{-N,C}$  bei  $\text{pH}_0$ . Durchgezogene und gestrichelte Pfeile symbolisieren beobachtete bzw. nicht beobachtete IFET-Reaktionen. Gewellte Linien entsprechen thermischer Relaxation und Oberflächeneinfang. Da  $h_{r,s}^+$  in der Poly(aminotri-s-triazin)-Schale lokalisiert ist (welche Halbleitercharakter haben kann, wie von unmodifizierten Polytriazinen bekannt ist<sup>[49]</sup>), sind die entsprechenden Zustände als schmale Energiebänder dargestellt.



**Abbildung 6.** Verlauf der Photospannung in Abhängigkeit vom pH-Wert einer wässrigen Suspension von unbehandeltem und modifiziertem Titandioxid in Gegenwart von 1 mm Methylviologendichlorid; a)  $\text{TiO}_2\text{-N,C}$ , UV/Vis, ohne 2-Propanol, b)  $\text{TiO}_2\text{-N,C}$ , Vis, mit 2-Propanol, c)  $\text{TiO}_2$ , UV/Vis, mit 2-Propanol, d)  $\text{TiO}_2\text{-N,C}$ , UV/Vis, mit 2-Propanol, e)  $\text{TiO}_2\text{-N,C}$ , Vis, ohne 2-Propanol. Vis:  $\lambda \geq 420$  nm, UV/Vis:  $\lambda \geq 300$  nm.

Ist dagegen noch 2-Propanol anwesend, tritt die blaue Farbe des Methylviologenradikalkations auf, und man erhält die  $\text{pH}_0$ - und  ${}_nE_F^*$ -Werte von 6.5 bzw.  $-0.48$  V (Abbildung 6b), in exzellenter Übereinstimmung mit dem UV/vis-Experiment in Abwesenheit des Alkohols (Abbildung 6a). Dies deutet darauf hin, dass durch Vis-Anregung ein reaktives Loch entsteht, das in der „N,C“-Komponente lokalisiert ist ( $h_{r,s}^+$ ). Es kann zwar nicht Wasser, aber 2-Propanol oxidieren, wie in Gleichungen (34), (35) zusammengefasst ist (Schema 5A). Ohne die Gegenwart von  $\text{MV}^{2+}$  in einer  $\text{TiO}_2\text{-N,C}$ -Suspension in 2-Propanol tritt weder eine blaue Farbe noch eine Änderung der Photospannung auf.



Die obigen Resultate schließen aus, dass die elektronischen „N,C“-Zustände nahe an der Leitungsbandkante liegen (Schema 5B). Wäre dies der Fall, sollte ein Valenzbandloch ( $h_{r,v}^+$ ) entstehen und damit die Oxidation von Wasser möglich

sein. Überraschenderweise wird die Reduktion von Methylviologen in Wasser zwar unter UV- und UV/Vis-, aber nicht unter Vis-Belichtung beobachtet. Dies deutet auf eine sehr schwache elektronische Kopplung zwischen Titandioxid-basierten und „N,C“-lokalisierten elektronischen Zuständen hin. Beim Vorliegen einer starken Kopplung sollte die Relaxation des Valenzbandlochs ( $h_{r,v}^+$ ) in den „N,C“-Zustand (Bildung von  $h_{r,s}^+$ ) schnell genug sein, um die Wasseroxidation zu inhibieren.

Wird die UV/Vis-Messung der Photospannung in Gegenwart von 2-Propanol (10 %, v/v) durchgeführt, verschiebt sich der  $pH_0$ -Wert nach 4.7, also um etwa zwei Einheiten kleiner als in Abwesenheit des Alkohols (Abbildung 6d). Dieses überraschende Ergebnis kann verstanden werden, wenn man annimmt, dass das in der oxidativen IFET-Reaktion gemäß Gleichung (34) gebildete 2-Hydroxy-2-propylradikal ( $E = -1.39$  V)<sup>[50]</sup> Methylviologen in der Lösung [Gl. (35)] reduziert und daher der  $pH_0$ -Umschlagpunkt bereits bei einem Potential positiver als  $-0.44$  V auftritt.<sup>[47]</sup> Eine analoge homogene Reduktion von  $MV^{2+}$  ist vom Kohlendioxid-Radikalanion bekannt, welches über die UV-Oxidation von Formiat durch Titandioxid-Valenzbandlücken gebildet wurde.<sup>[51]</sup> Unerwarteterweise wird der  $pH_0$ -Wert nicht verschoben, wenn in Gegenwart des Alkohols mit sichtbarem Licht bestrahlt wird. Dies könnte daran liegen, dass das geringere Oxidationsvermögen und die kleinere Konzentration von  $h_{r,s}^+$  im Vergleich zu dem unter UV/Vis-Belichtung gebildeten  $h_{r,v}^+$  bei  $pH \leq pH_0$  zu klein ist, um eine signifikante Reduktion von  $MV^{2+}$  zu ermöglichen.

Diese Verschiebung des  $pH_0$ -Werts durch einen sekundären Elektronentransfer eines primären Oxidationsprodukts ähnelt dem in der Photoelektrochemie gut bekannten Stromverstärkungseffekt (current amplification effect). Er tritt auf, wenn Alkohole, Ameisensäure oder Amine an einer Halbleiterelektrode oxidiert werden.<sup>[52]</sup> Im Einklang damit induziert im Experiment mit  $TiO_2$ -N,C auch Ameisensäure eine ähnliche Verschiebung ( $pH_0 = 4.4$ ), wenn sie statt 2-Propanol ( $pH_0 = 4.7$ ) eingesetzt wird. Mit 4-Chlorphenol (4-CP) oder Natriumbromid wird diese Verschiebung nicht beobachtet. Im Einklang damit bewirken sie auch keine Stromverstärkung im photoelektrochemischen Experiment. Die entsprechenden Werte sind  ${}_nE_{F^*} = -0.49$  V und  $-0.46$  V für UV/Vis/4-CP/ $MV^{2+}$  bzw. UV/Vis/ $Br^-$ / $MV^{2+}$  im Vergleich zu  ${}_nE_{F^*} = -0.48$  V für die UV/vis-Belichtung in Wasser. Diese Ergebnisse belegen, dass die Suspensionsmethode in Gegenwart von Donoren mit Stromverstärkungseigenschaften eventuell nicht das wahre quasi-Fermipotential liefert. Über eine Änderung des Donors und der Belichtungswellenlänge sollte sich aber leicht feststellen lassen, ob der wahre oder ein pseudo- $pH_0$ -Wert gemessen wurde. Prinzipiell könnte ein pseudo- $pH_0$ -Wert auch von einer kathodischen Verschiebung des Fermi-Potentials durch die Adsorption von 2-Propanol auf der Halbleiteroberfläche herrühren.<sup>[53]</sup> Dies kann aber ausgeschlossen werden, da der pseudo- $pH_0$ -Wert nicht von der 2-Propanolkonzentration abhängt und auch der gleiche wahre pseudo- $pH_0$ -Wert unter UV/Vis-Belichtung in Abwesenheit sowie unter Vis-Belichtung in Anwesenheit von 2-Propanol gemessen wird. Es wird besonders darauf hingewiesen, dass die photokatalytische Version des Stromver-

stärkungseffekts die Möglichkeit bietet, zwei reaktive Elektronen durch die Absorption von nur einem Photon zu erzeugen. Dieser Aspekt ist vor allem für Mehrelektronen-IFET-Reaktionen wie die Fixierung von Kohlendioxid und Stickstoff-Fixierung relevant (siehe auch Abschnitt 6).

Neben Halbleiterpulvern kann die Suspensionsmethode auch mit dünnen Halbleiterschichten durchgeführt werden. In günstigen Fällen kann damit auch analysiert werden, ob eventuell eine halbleitende Verunreinigung vorliegt. In diesem Fall beobachtet man zwei pseudo- $pH_0$ -Werte.<sup>[54]</sup>

#### 4. Reaktionsgeschwindigkeiten und Quantenausbeuten

Die Geschwindigkeit ( $v$ ) jeder Photoreaktion ergibt sich aus dem Produkt von absorbierter Lichtintensität ( $I_a$ , Zahl der pro Zeit und Volumen absorbierten Photonen einer bestimmten Wellenlänge) und Quantenausbeute ( $\Phi$ ). Da aber  $I_a$  von der Intensität der Lichtquelle abhängt, dürfen nur Quantenausbeuten, d. h. die durch  $I_a$  dividierten Reaktionsgeschwindigkeiten verwendet werden, um die Effizienz verschiedener Photoreaktionen zu vergleichen [Gl. (36)]. Neben der Wellenlänge des verwendeten Lichts muss auch angegeben werden, ob die Geschwindigkeit der Substratabnahme oder Produktbildung gemessen wurde. Außer für photoinduzierte Kettenreaktionen kann die Quantausbeute höchstens den sehr seltenen Wert eins erreichen. Dies bedeutet, dass jedes absorbiertes Lichtquant ein Produktmolekül erzeugt.<sup>[55]</sup>

$$\Phi_p = v_p / I_a \quad (36)$$

Während die Anzahl der absorbierten Lichtquanten in homogenen System leicht gemessen werden kann, ist dies für Suspensionen von Feststoffen wie sie in der Halbleiterphotokatalyse meistens vorliegen, sehr schwierig.<sup>[56]</sup> Denn von den suspendierten Partikeln wird das Licht nicht nur absorbiert, sondern noch gestreut und reflektiert. Dies kann dazu führen, dass 13–76 % der an der Pulveroberfläche auftreffenden Photonen für die Reaktion verlorengehen.<sup>[4d,57]</sup>

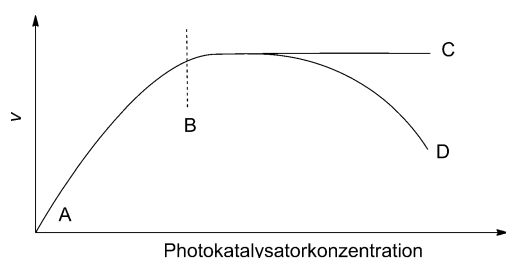
Zur Lösung dieses Grundproblems der quantitativen Vergleichbarkeit heterogener Photoreaktionen wurde unter anderem vorgeschlagen, die absorbierte Lichtintensität  $I_a$  einfach durch die leicht messbare Zahl der pro Zeiteinheit und Volumen auf das ebene Fenster eines Photoreaktors auftreffenden Photonen bestimmter Wellenlänge zu ersetzen (incident photon flux,  $I_0$ ). Die so erhaltene scheinbare Quantausbeute wurde als Photoneneffizienz (photonic efficiency,  $\xi_p$ ) bezeichnet [Gl. (37)].<sup>[4d,58]</sup>

$$\xi_p = \frac{v_p}{I_0} \quad (37)$$

Der Vergleich dieser so erhaltenen Photoneneffizienzen ist aber nur sinnvoll, wenn der Bruchteil des absorbierten Lichts in jedem Experiment gleich groß ist. Dies ist eher unwahrscheinlich, da sich der Anteil an gestreutem und reflektiertem Licht selbst in identischen Photoreaktoren be-

trächtlich unterscheiden kann. Die in der Literatur oft herangezogenen quantitativen Vergleiche der Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen sind daher mit großer Vorsicht zu betrachten, denn meistens wurden die Messungen in unterschiedlichen Photoreaktoren durchgeführt. Führt man aber alle Belichtungen in ein und demselben Photoreaktor durch und bezieht sie auf eine Standardreaktion, so erhält man gut vergleichbare, relative Photoneffizienzen (relative photonic efficiencies).<sup>[58b,c]</sup>

Eine andere, einfachere Vorgangsweise erlaubt den direkten Vergleich von Geschwindigkeiten von Reaktionen, die im selben Photoreaktor unter optimierten Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden. Dazu wird die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von steigender Photokatalysatorkonzentration gemessen. Wie in einem homogen-katalytischen System<sup>[59]</sup> (Abbildung 7) steigt die Geschwindig-

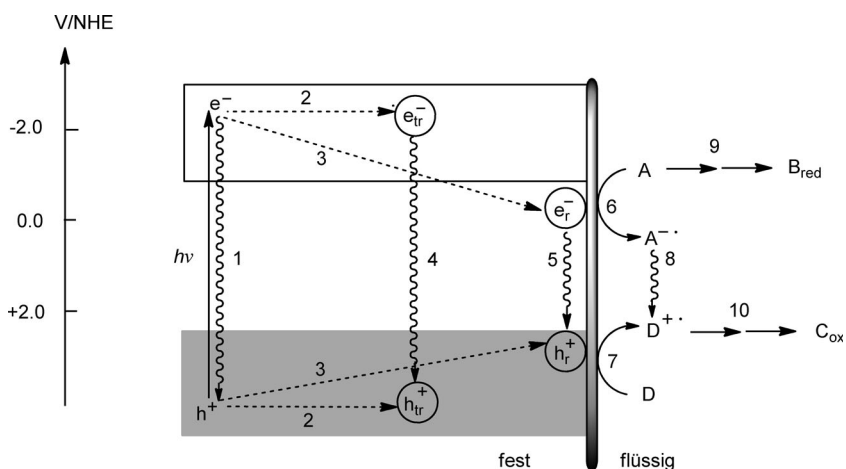


**Abbildung 7.** Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ( $\nu$ ) von der Photokatalysatorkonzentration.

keit auch in dem heterogenen<sup>[57a]</sup> anfänglich linear an (Abbildung 7, A bis B), im Einklang mit der zunehmenden Lichtabsorption, und mündet dann in ein Plateau, entsprechend maximaler Lichtabsorption (Abbildung 7, B bis C). Die im Plateaubereich gemessene optimale Reaktionsgeschwindigkeit stellt eine scheinbare Photoneffizienz dar und gestattet den Vergleich von „photokatalytischen Aktivitäten“. Geringe Eindringtiefe und zunehmende Streuung der Lichtquanten führt in manchen Fällen zum Auftreten eines Maximums im Bereich großer Photokatalysatorkonzentrationen (Abbildung 7, B bis D).<sup>[61]</sup> Für die oft verwendeten Titandioxidpulver der spezifischen Oberflächen von  $50\text{--}200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  liegen die optimalen Konzentrationen in Abhängigkeit vom Photoreaktor im Bereich von  $0.5\text{--}3.0\text{ g L}^{-1}$ .

Aus obiger Diskussion folgt, dass ein halbquantitativer Vergleich „photokatalytischer Aktivitäten“ nur sinnvoll ist, wenn die Reaktionen im Plateaubereich durchgeführt wurden (Abbildung 7). Leider ist diese einfache Bedingung nur selten erfüllt, und in der Literatur gezogene Schlussfolgerungen sind daher meist zweifelhaft, insbesondere bei kleinen Unterschieden.<sup>[62]</sup> Ein jüngster Vorschlag aus dem Gebiet der thermischen Katalyse erscheint als wenig realistische Alternative.<sup>[63]</sup>

Die folgende qualitative Diskussion der für die Quantenausbeute entscheidenden Parameter illustriert die oben diskutierten Probleme etwas detaillierter. In Schema 6 sind die für die Effizienz der Ladungserzeugung an der Grenzfläche fest/flüssig zu bestimmenden Parameter vereinfachend zusammengefasst. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die meisten Halbleiterpulver aus so kleinen Kristalliten ( $10\text{--}50\text{ nm}$ ) bestehen, dass eine Verbiegung der Energiebänder nicht berücksichtigt werden muss. Das durch Lichtabsorption gebildete Elektron-Loch-Paar ist zunächst über den gesamten Kristall delokalisiert. Es kann rekombinieren und an der Oberfläche in Form unreaktiver ( $e_{tr}^-$ ,  $h_{tr}^+$ ) und reaktiver ( $e_r^-$ ,  $h_r^+$ ) Redoxzentren eingefangen werden (Schema 6, Prozesse 1, 2, 3). Strahlende und nichtstrahlende Ladungsrekombination führt zu teilweiser Vernichtung von Redoxenergie (Prozesse 4 und 5). IFET mit dem reaktiven Elektron-Loch-Paar ergibt die primären Redoxprodukte  $A^-$  und  $D^+$  (Prozesse 6 und 7), die einen Elektronenrücktransfer zu A und D (Prozess 8) oder die erwünschte Umwandlung in die stabilen Endprodukte  $B_{red}$  und  $C_{ox}$  eingehen (Prozesse 9 und 10). In Analogie zu homogenen Photoreaktionen ergibt sich die Effizienz der Bildung des reaktiven Elektron-Loch-Paares ( $\eta_r$ ), die Effizienz des IFET ( $\eta_{IFET}$ ) und die Effizienz der Umwandlung der primären Redoxprodukte in die Endprodukte ( $\eta_p$ ) als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung und des Verschwindens der entsprechenden, in einem quasi-stationären Zustand vorliegenden Intermediate [Gl. (38)–(40), siehe Schema 6].



**Schema 6.** Schematische Darstellung der während einer Halbleiter-photokatalysierten Redoxreaktion ablaufenden Primärprozesse. Der Einfachheit halber repräsentieren gewellte Pfeile nichtstrahlende und strahlende Prozesse sowie Photokorrosion. Gestrichelte Pfeile symbolisieren Ladungseinfang.

$$\eta_r = \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4} \quad (38)$$

$$\eta_{IFET} = \frac{k_{6,7}}{k_5 + k_{6,7}} \quad (39)$$

$$\eta_p = \frac{k_{9,10}}{k_8 + k_{sb} + k_{9,10}} \quad (40)$$

In Gleichung (40) gehört die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{sb}}$  zum sekundären Elektronenrücktransfer gemäß Gleichungen (41) und (42).



Die Effizienz der Gesamtreaktion, d. h. die Quantenausbeute der Produktbildung ( $\Phi_p$ ), ergibt sich dann als das Produkt  $\eta_r \eta_{\text{IFET}} \eta_p$  [Gl. (43)].

$$\Phi_p = \eta_r \eta_{\text{IFET}} \eta_p \quad (43)$$

Der Wert von  $\Phi_p$  hängt daher von den Geschwindigkeitskonstanten der diversen Elementarreaktionen ab. Deswegen ist es schwierig, Änderungen von  $\Phi_p$  auf einen einzigen Prozess zurückzuführen. Während die Effizienz der Produktbildung ( $\eta_p$ ) von intrinsischen Halbleitereigenschaften weitgehend unabhängig sein kann, gilt dieses nicht für die Effizienzen der IFET-Reaktionen und der Bildung des reaktiven Elektron-Loch-Paars ( $\eta_{\text{IFET}}$  und  $\eta_r$ ). Kleine Änderungen in der Pulverherstellung und Adsorption der Reaktionskomponenten können die photophysikalischen Eigenschaften der Halbleiter-Lösung-Grenzfläche beeinflussen. Weiterhin sind die Halbleiterpulver meistens mikrometergroße Aggregate, die aus Nanokristalliten zusammengesetzt sind. Es ist zu erwarten, dass die Natur der Interkristallitwechselwirkung einen starken Einfluss auf die Effizienz der Ladungserzeugung und damit auf den Wert von  $\eta_r$  hat. ESR-Messungen an Anatas/Rutil-Pulver deuten darauf in, dass ein interkristalliner Elektronentransfer (ICET) die Ladungsrekombination teilweise inhibiert und damit die Effizienz der Ladungsgeneration verbessert.<sup>[33b]</sup>

Ein vergleichbarer ICET-Prozess wurde in der photoelektrochemischen Reduktion von Methylviologen durch Methanol in Gegenwart von kolloidalem Titandioxid angenommen, da Koagulation des Halbleiters zu einer Erhöhung der Stromdichte führt.<sup>[64]</sup> Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass im koagulierten System eine schnellere Oxidation von Methanol durch das Valenzbandloch stattfindet. Auch für Cadmiumsulfid gibt es ähnliche Beobachtungen. So katalysieren nur mikrometergroße Aggregate organische Additionsreaktionen, während das Kolloid inaktiv ist und der Photokorrosion unterliegt (siehe Abschnitt 8).<sup>[65]</sup> Für ein mit wenigen Gewichtsprozent metallischen Silbers beladenes Titandioxid ( $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ) wurde eine starke elektronische Kopplung zwischen geeignet angeordneten Kristalliten postuliert. Diese soll über einen „Antenneneffekt“ die Ladungstrennung verbessern.<sup>[66]</sup> Ähnliche Effekte könnten auch die höhere Superoxidausbeute bei der UV-Belichtung von  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  im Vergleich zu  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2\text{-ZrO}_2$  erklären.<sup>[67]</sup> Erst kürzlich wurde tatsächlich experimentell nachgewiesen, dass ein thermischer ICET von kleinen zu großen  $\text{ZnO}$ -Nanokristallen ablaufen kann. Dies gelingt, da aufgrund des Größenquantelungseffekts das Leitungsband im kleineren Kristall bei negativerem Potential liegt als im größeren.<sup>[68]</sup>

Aus den obigen Ergebnissen folgt, dass selbst innerhalb einer gegebenen Reaktion die bei Variation eines Substrats auftretenden Änderungen der optimalen Geschwindigkeit nicht ohne weiteres einer der drei Effizienzen zugeordnet werden können. Meistens ist sogar unbekannt, ob z. B. emittierende und reagierende Elektron-Loch-Paare identisch sind. Im Allgemeinen sind zwar gute Emittierer schlechte Photokatalysatoren, weil die strahlende Desaktivierung schneller ist als der IFET. Allerdings beweist dies noch nicht, dass die emittierenden Redoxzentren identisch mit den reagierenden sind, denn letztere könnten über erstere gebildet werden. Eine Kombination von Emissionslöschung und Reaktionsinhibierung eröffnet eine einfache Lösung dieses Problems (siehe Abschnitt 8.1).

Scheinbare Quantenausbeuten haben meistens eine spezielle Intensitätsabhängigkeit. Unabhängig bei kleinen Intensitäten, steigen sie bei höheren linear mit der Quadratwurzel der reziproken Intensität.<sup>[69]</sup> Der letztere Fall ist typisch für homogene und heterogene Photoreaktionen, in denen eine Rekombination primärer Reaktionsprodukte dominiert. Auch die Temperaturabhängigkeit ähnelt homogenen Systemen.<sup>[70]</sup> Sie wird bestimmt vom langsamsten Reaktionsschritt und von den Adsorptionsgleichgewichten der Substrate und Produkte.<sup>[71]</sup> Typische Aktivierungsenergien liegen bei 2–4 kcal mol<sup>-1</sup>, wie z. B. bei der CdS-katalysierten Photodimerisierung von *N*-Vinylcarbazol.<sup>[72]</sup>

Die Größe der spezifischen Oberfläche eines Halbleiterpulvers beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit durch zwei gegensätzliche Effekte.<sup>[73]</sup> Da mit zunehmender Größe für gewöhnlich auch die Zahl der Oberflächendefekte steigt, nimmt auch die Ladungsrekombination zu und die Geschwindigkeit sollte erniedrigt werden. Da aber auch die Konzentration der pro Volumeneinheit adsorbierten Substrate steigt, sollten die IFET-Reaktionen und damit auch die Geschwindigkeit der Produktbildung erhöht werden. Dementsprechend kann die scheinbare Quantenausbeute mit steigender spezifischer Oberfläche konstant bleiben, ab- oder zunehmen. Zum Beispiel wird bei der Pt/CdS-katalysierten Photoreduktion von Wasser durch Natriumsulfid/Natriumsulfid-Lösung die höchste Quantenausbeute bei kleinen Oberflächen bis zu 2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> gemessen. Oberhalb dieses Werts beobachtet man bis zu 6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> einen linearen Abfall auf nahezu null. Dieser niedrige Wert der Quantenausbeute bleibt bis zu einer Oberfläche von 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> konstant.<sup>[25]</sup>

## 5. Herstellung und Eigenschaften von Photokatalysatoren

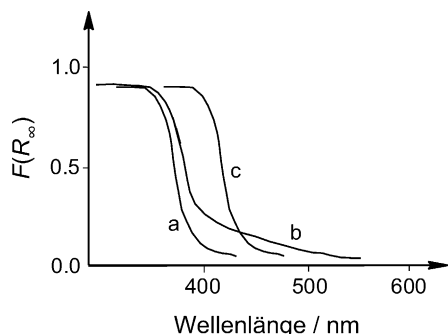
Bis auf wenige Ausnahmen werden Halbleiterpulver nach einfachen Standardmethoden der anorganischen Chemie synthetisiert. Dazu gehört z. B. die Ausfällung aus wässriger Lösung einschließlich hydrothermalen Bedingungen, gefolgt von thermischer Behandlung in Gegenwart von Luft (Kalzinierung) bei Temperaturen zwischen 100–600 °C. Im Falle von Dotieren und Oberflächenmodifizierung von Metalloxiden wurden auch gemeinsame Fällung, Imprägnierung und Ligandenaustausch eingesetzt.

### 5.1. Unmodifizierte Oxide, Nitride und Sulfide

Mit sichtbarem Licht (Vis) aktive Photokatalysatoren können nach der d-Elektronenkonfiguration des Metalls klassifiziert werden.<sup>[74]</sup> Am wichtigsten sind d<sup>0</sup>- und d<sup>10</sup>-Systeme wie WO<sub>3</sub> und CdS. In diesen binären Verbindungen werden die Energien von Valenz- und Leitungsband von der Art des Anions bzw. Kations bestimmt. Wenn daher das d<sup>0</sup>-Oxid Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $E_g = 3.9$  eV) mit gasförmigem Ammoniak bei höheren Temperaturen behandelt wird, entstehen TaON und Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, in denen der Bandabstand bei 2.4 bzw. 2.1 eV liegt. Im Einklang mit dem zunehmenden Stickstoffgehalt steigt in der obigen Reihenfolge die Lage der Valenzbandkante von 3.6 V über 2.0 V nach 1.6 V, da die N2p-Orbitale eine höhere Energie als die O2p-Orbitale haben. In derselben Reihenfolge ändert sich die Lage der Leitungsbandkante dagegen nur von –0.3 nach –0.5 V, weil das Leitungsband in allen drei Verbindungen im Wesentlichen seinen Ta5d-Charakter beibehält.<sup>[75]</sup>

Eine andere Möglichkeit der Stickstoffeinführung ist die Herstellung homogener fester Lösungen aus einem Oxid und einem Nitrid. Ein schönes Beispiel ist das d<sup>10</sup>-System GaN–ZnO, das durch Nitridierung von Mischungen aus Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO mit NH<sub>3</sub> bei 850 °C erhalten wird.<sup>[75]</sup> Während die unbehandelten Oxide kein sichtbares Licht absorbieren, tun dies die Mischoxide, deren Bandabstände von 2.8–2.4 eV Absorptionswellenlängen von 446–520 nm entsprechen. Die Verkleinerung des Bandabstands beruht vermutlich auf einer N2p–Zn3d-Abstoßung, welche zu einer kathodischen Verschiebung der Valenzbandkante führt.<sup>[76,77]</sup>

Es wird festgehalten, dass die Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff sowohl in Tanatal- als auch in Zinkoxid zu einer langwelligen Verschiebung der steilen Band-zu-Band-Absorption führt (Abbildung 8, Kurve c), entsprechend einer Verkleinerung der Bandabstands, und nicht zu einer flachen Schulter, wie es gewöhnlich beim Dotieren oder bei Oberflächenmodifikation beobachtet wird (Abbildung 8, Kurve b), zwei anderen häufig angewendeten Methoden, um einen ansonsten nur UV-empfindlichen Photokatalysator auch für sichtbares Licht aktiv zu machen. In der Literatur wird oft das Vorliegen einer Bandabstandsverkleinerung behauptet, obwohl die abgebildeten Spektren klar das Gegenteil beweisen, da in ihnen die steile Bandkante des unmodifizierten



**Abbildung 8.** Diffuse Reflexionsspektren eines a) unbehandelten, b) durch Intrabandabstände modifizierten und c) durch Verkleinerung des Bandabstands erhaltenen Halbleiters.

Halbleiters nicht verschoben ist, sondern lediglich von der von Oberflächenzuständen herrührenden schwachen Schulter flankiert wird. Ausnahmen sind über Ionenimplantation hergestelltes Vanadium-, Chrom-, Eisen- oder Nickel-dotiertes Titandioxid<sup>[78]</sup> und durch kovalent gebundene FeO<sub>x</sub>-Gruppen oberflächenmodifiziertes Titandioxid.<sup>[79]</sup> In beiden Fällen wird eine eindeutige Bandabstandsverkleinerung beobachtet (vergleiche Kurven a und c in Abbildung 8). Wird die FeO<sub>x</sub>-Spezies durch kleine, amorphe FeO(OH)-Teilchen ersetzt, beobachtet man dagegen keine Verschiebung der steilen Absorptionskante, sondern nur das Auftauchen der schwachen Absorptionsschulter (Abbildung 8, Kurve b).<sup>[80]</sup>

Wolfram(VI)-oxid ist ein n-Halbleiter, der Licht der Wellenlängen kleiner 446 nm (2.8 eV) absorbieren kann. Die Leitungs- und Valenzbandkanten sind bei –0.1 V und +2.6 V lokalisiert (Abbildung 2). Daraus folgt, dass zwar die Oxidation von Wasser möglich ist, wie auch in Gegenwart von Silberionen beobachtet wurde,<sup>[81]</sup> aber nicht die Reduktion. Auch an n-BiVO<sub>4</sub> wurde über die Wasseroxidation durch Silberionen berichtet.<sup>[82]</sup> Die tetragonalen und monoklinen Kristallmodifikationen haben Bandabstände von 2.9 eV bzw. 2.4 eV.<sup>[83]</sup> Die Leitungs- und Valenzbandkante der monoklinen Form liegen bei –0.3 V bzw. 2.1 V.<sup>[15]</sup>

Von den sulfidischen Halbleitern mit d<sup>10</sup>-Konfiguration ist Cadmiumsulfid der wichtigste Photokatalysator. Der Grund dafür ist die günstige Lage der Bandkanten bei etwa –0.9 V und +1.5 V und die daraus resultierende Absorption von Licht der Wellenlängen kleiner 520 nm (Abbildung 2). Ist bei der Herstellung Luft anwesend, entstehen Spuren von Cadmiumoxid, welche die Photokatalyse unterdrücken und stattdessen die Photokorrosion fördern, ein häufig auftretendes Problem, insbesondere bei CdS-Kolloiden. Für CdS-Pulver ist ein Gehalt von 2–3 % Wasser Voraussetzung für eine optimale photokatalytische Aktivität.<sup>[84]</sup>

### 5.2. Trägerfixiertes CdS und TiO<sub>2</sub>

#### 5.2.1. Isolatoren als Träger

##### 5.2.1.1. Cadmiumsulfid auf Kieselgel

Da die Photokatalyse ein Oberflächenphänomen ist und die Oberfläche oxidischer und sulfidischer Halbleiter im Allgemeinen unterkoordinierte Metallionen und freie OH-/SH-Gruppen enthält, kann man erwarten, dass eine chemische Oberflächenmodifikation die photokatalytischen Eigenschaften stark beeinflussen sollte. Eines der ersten Beispiele ist Kieselgel-gestütztes Cadmiumsulfid, d. h., die beiden Komponenten sind durch CdS–O–SiO<sub>2</sub>-Bindungen miteinander verknüpft.<sup>[42b,85]</sup> 12 % CdS–O–SiO<sub>2</sub> wird hergestellt, indem man zunächst eine Kieselgelsuspension in einer Lösung von 12 Gew.-% Cadmiumsulfat rührt, anschließend das Sulfid durch Zugabe von Natriumsulfid ausfällt und nach Waschen das resultierende gelbe Pulver bei Raumtemperatur trocknet. Überraschenderweise ist der Bandabstand von 12 % CdS–O–SiO<sub>2</sub> mit einem Wert von 2.60 eV um 0.20 eV größer als für ungestütztes CdS. Zusätzlich wird auch das quasi-Fermipotential der Elektronen kathodisch von –0.38 V nach –0.59 V verschoben. Eine mechanisch hergestellte Mischung der beiden Pulver führt zu keinerlei Veränderungen

dieser optischen und photoelektrochemischen Eigenschaften. Auch die Stützung von Titandioxid auf Kieselgel induziert eine Bandabstandsvergrößerung von etwa 0.20 eV. In diesem Fall wird aber eine anodische Verschiebung des quasi-Fermipotentials um 0.20 V gefunden.<sup>[86]</sup> Offensichtlich führt die chemische Bindung zwischen Kieselgelträger und Halbleiter zu einer elektronischen Wechselwirkung (SEMSI-Effekt: semiconductor-support interaction) mit beträchtlichem Einfluss auf die intrinsischen Halbleitereigenschaften. Als Konsequenz ändern sich auch die photokatalytischen Eigenschaften. So wird die Geschwindigkeit einer organischen Additionsreaktion im Vergleich zu unmodifiziertem CdS etwa zehnmal größer, wenn 12 % CdS-O-SiO<sub>2</sub> der Photokatalysator ist (siehe Abschnitt 8.2). Auch die Photoreduktion von CO<sub>2</sub> zu Formiat wird durch den Einsatz von 17 % CdS-O-SiO<sub>2</sub> um einen Faktor von etwa sechs beschleunigt.<sup>[87]</sup> Demgegenüber ist die photokatalytische Aktivität von 13 % TiO<sub>2</sub>-O-SiO<sub>2</sub> im oxidativen Abbau von 4-Chlorophenol (4-CP) um den Faktor 0.4 kleiner als im Falle des unmodifizierten Halbleiters.<sup>[86]</sup> Diesen gegensätzlichen Einfluss des SEMSI-Effekts auf die photokatalytische Aktivität der beiden Halbleiter ist mit den Messungen der zeitaufgelösten Photospannung in Einklang. Dazu wurden die Pulver in eine organische Polymermatrix eingebettet und als dünne Filme vermessen. Nach gepulster Laseranregung bei 337 nm wird ein multiexponentielles Abklingen der Photospannung beobachtet. Sie lässt sich in einen schnellen Oberflächenprozess (Nanosekunden) und einen langsamen Volumenprozess (Mikrosekunden) zerlegen. Die Abklingkonstante des schnellen Prozesses erniedrigt sich von  $11 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  für CdS auf  $2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  für 12 % CdS-O-SiO<sub>2</sub>, entsprechend einer Zunahme der Ladungsträgerlebensdauer von 90 ns auf 500 ns.<sup>[87]</sup> Dadurch erhöht sich auch die stationäre Ladungsträgerkonzentration und die bimolekularen IFET-Reaktionen sollten beschleunigt werden. Demgegenüber wird die Ladungsträgerlebensdauer in 13 % TiO<sub>2</sub>-O-SiO<sub>2</sub> unter die Detektionsgrenze von 40 ns verkürzt, im Einklang mit der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit.<sup>[86]</sup>

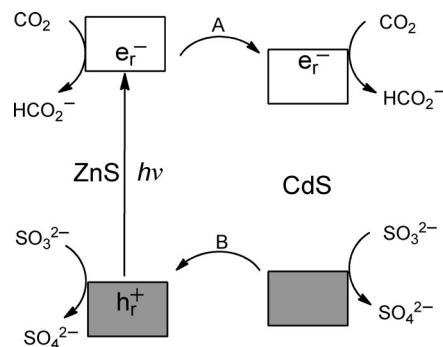
#### 5.2.1.2. Cadmiumsulfid auf Aluminiumoxid

Ähnliche, aber etwas schwächere SEMSI-Effekte werden auch mit Aluminiumoxid als Träger beobachtet.<sup>[88]</sup> So wird die Ladungsträgerlebensdauer nur um das Zweifache erhöht, und die relative Geschwindigkeit der Addition von Cyclopenten an *N*-Phenylbenzylidenamin steigt in der Reihe CdS, 30 % CdS-O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20 % CdS-O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 9 % CdS-O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 1.00 auf 1.04, 1.50 bzw. 3.50 (siehe Abschnitt 8.3). Das quasi-Fermipotentiale wird nicht verändert.

#### 5.2.2. Halbleiter als Träger

Wird Cadmiumsulfid nicht auf einem Isolator wie Kieselgel, sondern auf einem Halbleiter wie Zinksulfid gestützt, beobachtet man bei Belichtung mit sichtbarem Licht eine Beschleunigung der Kohlendioxidreduktion.<sup>[87]</sup> Verwendete man dagegen ungefiltertes Licht (UV + Vis), fand man ein erstaunliches Ergebnis. Während eine Stützung mit 10, 20 und 30 % CdS im Vergleich zu den unmodifizierten Sulfiden nur

einen geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Formiatbildung hatte, ergab sich mit nur 5 % CdS eine 80-fache Beschleunigung. Der gleiche Effekt wurde auch bei monochromatischer UV-Belichtung (365 nm) beobachtet. Das überraschende Ergebnis wird verständlich, nimmt man einen ICET von ZnS zum CdS-Leitungsband über die während der Herstellung gebildeten Zn-S-Cd-Bindungen an (Schema 7,



**Schema 7.** Vorgeschlagener Mechanismus der verbesserten Ladungstrennung an dem gestützten Halbleiterpaar 5 % CdS-S-ZnS. Die Bandkanten von ZnS und CdS liegen bei  $-1.8/+1.8 \text{ V}$  bzw.  $-0.9/+1.5 \text{ V}$ .

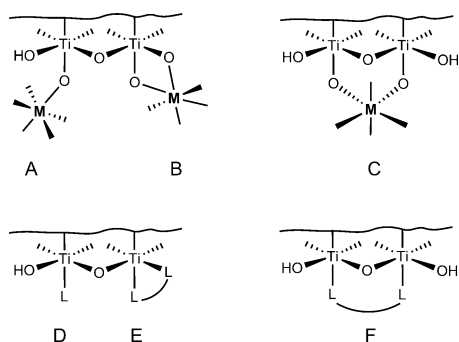
Schritt A). Als dessen Folge sollte die Reduktion von Bicarbonat auch an CdS-Zentren ablaufen. Da aber unbehandeltes CdS nur eine verschwindende Reaktivität hat, dürften nicht-thermalisierte („heiße“) Elektronen beteiligt sein, wie auf der rechten Seite von Schema 7 durch die erhöhte Position von  $e_r^-$  innerhalb des Leitungsbands angedeutet ist. Alternativ oder zusätzlich könnte auch ein ICET aus dem CdS-Valenzband das Loch im ZnS-Valenzband neutralisieren (Schema 7, Schritt B; das dabei erzeugte CdS-Valenzbandloch oxidiert abschließend Sulfite). Als Gesamtergebnis sollte die Rekombination erniedrigt und die Effizienz der Ladungstrennung erhöht werden. Diese Schlussfolgerung erscheint gerechtfertigt, denn es ist sehr unwahrscheinlich, dass die Effizienz des IFET zu Bicarbonat im gestützten Halbleiter sehr unterschiedlich zur Effizienz des ungestützten ist. Es wird erwähnt, dass eine mechanische Mischung von ZnS mit 5 % CdS diesen Effekt nicht zeigt. Ein ähnlicher „interparticle electron transfer“ wurde für sogenannte „gekoppelte“ Halbleiter wie CdS/TiO<sub>2</sub> postuliert, um die erhöhten Geschwindigkeiten der Photooxidation von Schadstoffen zu erklären. Allerdings kann dies auch andere Gründe haben, da diese Photokatalysatoren nur durch mechanisches Verreiben hergestellt wurden.<sup>[89]</sup> Über Imprägnationsmethoden wurden auch  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , WO<sub>3</sub> und CdS auf Zinkoxid aufgebracht.<sup>[90]</sup>

#### 5.3. Metallhalogenide und Metalloxide auf Titandioxid

Aufgrund seiner Photostabilität, Ungiftigkeit und guten photokatalytischen Aktivität gilt Titandioxid als wichtigster Photokatalysator.<sup>[91]</sup> Lediglich der große Bandabstand von 3.20 eV ist ein Nachteil, denn daraus ergibt sich, dass UV-Licht unterhalb von 400 nm für den Ablauf der direkten Halbleiterphotokatalyse nötig ist. Daher können nur etwa



3% des auf die Erdoberfläche auftreffenden Sonnenlichts genutzt werden. Für praktische Anwendungen wie die Reinigung von Luft und Wasser müssen daher UV-Lampen eingesetzt werden. Allerdings könnte auch der viel größere, sichtbare Teil des Sonnenlichts (etwa 45%) für photokatalytische Reaktionen genutzt werden, wenn die Titandioxidoberfläche durch Farbstoffe oder Übergangs- und Hauptgruppenmetalle modifiziert wird. Farbstoffe sind für photoelektrochemische Systeme sehr geeignet, da diese in Abwesenheit von Sauerstoff betrieben werden. Für photokatalytische aerobe Oxidationsreaktionen kommen sie nicht in Frage, da die intermediären, reaktiven Sauerstoffverbindungen nicht nur den Schadstoff, sondern auch den Farbstoff oxidativ zerstören. Ausnahmen sind einige wenige C- und N,C-modifizierte Titandioxide mit photostabilen Titandioxid-Sensibilisator-Komplexen (siehe Abschnitt 5.4). Im Allgemeinen sollten solche Oberflächenkomplexe besonders photostabil sein, wenn sie nur anorganische Liganden und ein Übergangsmetall in einer hohen Oxidationsstufe enthalten. Da die Titandioxidoberfläche neben unterkoordiniertem  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  noch drei bis sechs OH-Gruppen pro  $\text{nm}^2$  enthält, kann sie sowohl als Koordinationszentrum (Abbildung 9D–F) als auch als ein- und zweizähniger Ligand fungieren (Abbildung 9A–C).<sup>[31c]</sup>



**Abbildung 9.** Titandioxidoberfläche als Ligand (A, B, C) oder Zentralmetall (D, E, F) betrachtet.

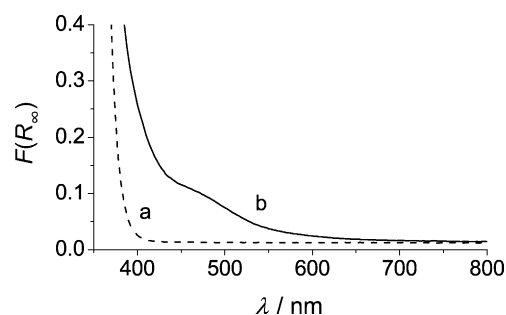
### 5.3.1. Titandioxid-Chloroplatin(IV)-Oberflächenkomplexe

Rührt man eine Suspension von Anatashydrat in einer wässrigen Lösung von  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  unter Lichtausschluss, werden maximal 4.0 Gew.-% adsorbiert.<sup>[44, 92]</sup> Anschließend thermische Behandlung bei 200°C ergibt ein gelbliches Pulver, im Folgenden als  $\text{PtCl}_4\text{-O-TiO}_2$  bezeichnet. Einfaches Verreiben von Anatashydrat mit Platintetrachlorid ergibt Pulver niedrigerer photokatalytischer Aktivität und verminderter Photostabilität.  $\text{PtCl}_4\text{-O-TiO}_2$  hat eine spezifische Oberfläche  $260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und besteht aus etwa 200 nm großen Aggregaten, die wiederum aus 2–4 nm kleinen Anataskristalliten zusammengesetzt sind. Die Annahme einer chemischen Bindung zwischen Chloroplatinat und Titandioxid beruht vor allem auf der unerwarteten Stabilität von  $\text{PtCl}_4\text{-O-TiO}_2$  gegenüber einer Lösung von 0.01 M Kaliumfluorid. Obwohl bekannt ist, dass Fluorid Oberflächenhydroxygruppen von Titandioxid durch irreversible Chemisorption ver-

drängt,<sup>[93]</sup> kann selbst nach vielstündigem Rühren keinerlei Chloroplatinat in Lösung nachgewiesen werden. Offenbar kann es aber  $\text{PtCl}_4\text{-O-Ti-}$  und  $\text{Cl}_4\text{Pt-O-Ti-}$ -Bindungen nicht spalten. Allerdings wird eine Desorption der Chloroplatinatkomponente gefunden, wenn der pH-Wert zu stark erniedrigt wird. Diese und andere experimentellen Ergebnisse belegen, dass während der Herstellung ein Oberflächenkomplex der Zusammensetzung  $[\text{TiO}_2]\text{-O-PtCl}_4\text{L}^{n-}$ ,  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $n = 1, 2$ , entsteht [Gl. (44)]. In photochemischen Desorptionsexperimenten ( $\lambda \geq 455 \text{ nm}$ ) mit wässrigen Suspensionen von 4.0%  $\text{PtCl}_4\text{-TiO}_2$  wurde nach 24 h keine Desorption beobachtet.



Die diffusen Reflexionsspektren von Titandioxid und 4.0%  $\text{PtCl}_4\text{-O-TiO}_2$  sind in Abbildung 10 zusammengefasst. Die ausgeprägte Absorption der modifizierten Probe im

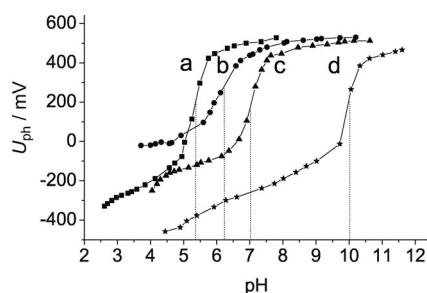


**Abbildung 10.** Diffuse Reflexionsspektren von a) Titandioxid und b) 4.0% $\text{PtCl}_4\text{-O-TiO}_2$ .

sichtbaren Spektralgebiet wird vorläufig einem metallzentrierten Übergang der Platinkomponente zugeordnet, in Analogie zum Lösungsspektrum von  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ . Der steile Absorptionsanstieg unterhalb 400 nm stammt vom Band-zu-Band-Übergang des Titandioxidteils. Für einen indirekten, kristallinen Halbleiter wird der Bandabstand durch Extrapolation des linearen Teils der Auftragung von  $(F(R_\infty)h\nu)^{1/2}$  gegen  $h\nu$  erhalten. Im Falle von 4.0%  $\text{PtCl}_4\text{-O-TiO}_2$  ergibt sich ein Wert von 3.21 eV, der etwas unterhalb des Bandabstands des unmodifizierten Titandioxids liegt (3.27 eV). Die Absorption modifizierter Proben unterschiedlichen Platingehalts reicht bis 650 nm, entsprechend einer Energie von 2.0 eV.

Um die ungefähren Potentiallagen des reaktiven Elektron-Loch-Paares abzuschätzen, wurden die quasi-Fermipotential nach der Suspensionsmethode bestimmt. Die Abhängigkeit der Photospannung von pH-Wert der Suspension ist in Abbildung 11 für unbehandelte und modifizierte Titandioxide zusammengefasst. Aus der Lage der Wendepunkte ( $\text{pH}_s$ ) ergeben sich mittels Gleichung (33) ( $k = 0.059 \text{ V}$ ) für die Proben mit 0%, 1%, 2% und 4% Platin die quasi-Fermipotential von  $-0.54 \text{ V}$ ,  $-0.49 \text{ V}$ ,  $-0.43 \text{ V}$  bzw.  $-0.28 \text{ V}$ . Die Reproduzierbarkeit dieser Messungen liegt im Bereich von  $\pm 0.02 \text{ V}$ . Da die Lage der steilen Titandioxidabsorp-

tionskante sich nicht signifikant verschiebt, wird der Bandabstand durch zunehmende Beladung nicht verändert.

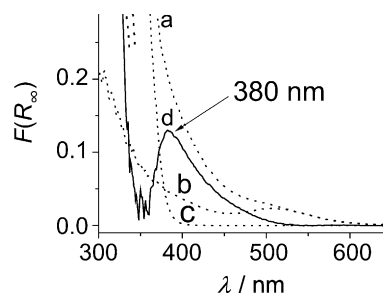


**Abbildung 11.** Photospannungsmessungen für Suspensionen von a) Titandioxid und  $PtCl_4\text{-O-TiO}_2$  beladen mit b) 1.0%, c) 2.0%, d) 4.0% Platin in 0.1 M  $KNO_3$  in Gegenwart von  $(MV)Cl_2$ . Polychromatische Belichtung (UV + Vis). Die Lage der Wendepunkte  $pH_0$  ist mit gepunkteten Linien markiert.

### 5.3.2. Titandioxid-Halogenorhodium(III)-Oberflächenkomplexe

Wird in der Herstellung von  $PtCl_4\text{-O-TiO}_2$  statt Hexachloroplatinat(IV) das Chlorid und Bromid von Rhodium(III) eingesetzt, erhält man ein violettes bzw. gelbes Pulver.<sup>[94]</sup> Diese Oberflächenkomplexe weisen eine erstaunliche Stabilität auf. So lässt sich mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie keinerlei Desorption feststellen, wenn eine Suspension von 4.0 %  $RhCl_3\text{-O-TiO}_2$  oder 4.0 %  $RhBr_3\text{-O-TiO}_2$  in 0.1 M HCl einen Tag mit UV-Licht bestrahlt wird. Selbst fünf Tage langes Rühren einer wässrigen Suspension in Gegenwart von 0.5 M KF führt zu keiner Abspaltung eines Rhodiumkomplexes. Analog zu  $PtCl_4\text{-O-TiO}_2$  kann daher auf das Vorliegen einer TiO-Rh-Bindung geschlossen werden. Die wesentlich höhere Stabilität könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Metall-Sauerstoff-Bindung für Rhodium etwa  $40\text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler ist als für Platin. Lediglich in stark alkalischer Suspension lassen sich wie mit 4.0 %  $PtCl_4\text{-O-TiO}_2$  alle Chloridliganden abspalten. Daraus kann die Zusammensetzung  $[RhCl_3(H_2O)_2\text{-O-TiO}_2]^-$  abgeleitet werden.

Die diffusen Reflexionsspektren enthalten bei 400–500 nm und 500–700 nm zwei neue Absorptionsschultern (Abbildung 12). Aufgrund des Vergleichs mit dem Absorptionsspektrum von  $[RhCl_6]^{3-}$  in HCl, welches schwache metallzentrierte Banden etwa gleicher Intensität bei 518 nm und 410 nm aufweist, wird die langwelligste Bande in 2.0 %  $RhCl_3\text{-O-TiO}_2$  ebenfalls einem Rhodium-zentrierten Übergang zugeordnet. Der starke Absorptionsanstieg bei kürzeren Wellenlängen deutet darauf hin, dass dafür nicht ein metallzentrierter, sondern ein Rhodium-Titan-Charge-Transfer-Übergang (MMCT) in Frage kommt, entsprechend einer partiellen Elektronenübertragung von Rhodium in das Leitungsband. Damit in Einklang taucht im analogen 2.0 %  $RhCl_3\text{-O-SiO}_2$  dieser Absorptionsanstieg nicht auf, denn das Leitungsband von  $SiO_2$  liegt bei zu hoher Energie (Abbildung 12, Kurve b). Im entsprechenden Differenzspektrum erscheint ein Maximum bei etwa 380 nm. Im Fall von 2.0 %  $RhBr_3\text{-O-TiO}_2$  ergibt



**Abbildung 12.** Diffuse Reflexionsspektren von a) 2.0 %  $RhCl_3\text{-O-TiO}_2$ , b) 2.0 %  $RhCl_3\text{-O-SiO}_2$  und c)  $TiO_2$ . Spektrum d = a – (b + c).

eine analoger Vergleich mit 2.0 %  $RhBr_3\text{-O-SiO}_2$  das MMCT-Maximum bei etwa 390 nm.

Wie in der  $PtCl_4\text{-O-TiO}_2$ -Reihe hat eine zunehmende Beladung keinen signifikanten Einfluss auf den Bandabstand, verschiebt aber das quasi-Fermipotential um etwa 0.20 V anodisch (siehe Tabelle 1). Kürzlich wurde gefunden, dass auch die Chloride von  $Ru^{III}$ ,  $Ir^{IV}$  und  $Au^{III}$  analoge, im sichtbaren Spektralgebiet aktive Titandioxidphotokatalysatoren bilden.<sup>[95]</sup>

**Tabelle 1:** Bandabstände und quasi-Fermipotential der Elektronen.

Photokatalysator	$E_{bg}$ [eV] <sup>[a]</sup>	$nE_F^*$ (pH 7, NHE) [V] <sup>[a]</sup>
$TiO_2$	3.29	–0.54
0.5 % $RhCl_3\text{-O-TiO}_2$	3.26	–0.53
1.0 % $RhCl_3\text{-O-TiO}_2$	3.25	–0.48
2.0 % $RhCl_3\text{-O-TiO}_2$	3.22	–0.46
5.0 % $RhCl_3\text{-O-TiO}_2$	3.21	–0.34
2.0 % $RhBr_3\text{-O-TiO}_2$	3.10	–0.32

[a] Reproduzierbarkeiten sind  $\pm 0.05\text{ eV}$  bzw.  $\pm 0.02\text{ V}$ .

### 5.3.3. Titandioxid auf Metalloxid

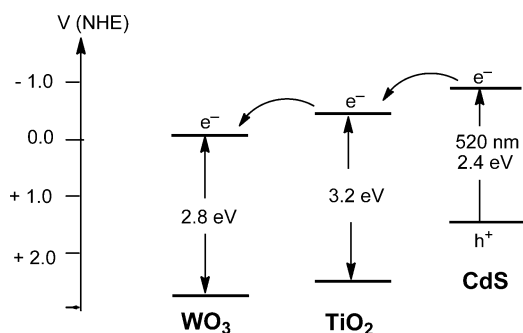
In Abhängigkeit von den detaillierten experimentellen Bedingungen der Imprägnierungsmethode, wie oben für die Herstellung der gestützten Photokatalysatoren besprochen, können die physikalischen und photochemischen Eigenschaften der Produkte sehr unterschiedlich sein. Gute Beispiele dafür sind Eisenoxid-gestützte Titandioxide. Werden eine Imprägnierung (0.05 % relativ zu Rutil) mit wässrigem Eisen(III)-chlorid (pH 2) bei 90 °C und die nachfolgende thermische Behandlung bei 110 °C durchgeführt, besteht das entstandene Eisenoxid vermutlich aus amorphen  $FeO(OH)$ -Teilchen.<sup>[80]</sup> Die Absorptionsschulter bei 410–580 nm wurde einem CT-Übergang vom  $TiO_2$ -Valenzband in einen etwa 0.5 eV unterhalb der Leitungsbandkante liegenden Eisenoxid-basierten Oberflächenzustand zugeordnet (siehe Abbildung 1c und Abbildung 8b). Der Bandabstand von 3.00 eV wird durch diese Methode nicht verändert. Verwendet man dagegen bei der Imprägnierung von Anatas  $[Fe(acac)_3]$  ( $acac$  = Acetylacetonat) in  $EtOH/n$ -Hexan und kalzinert bei 500 °C, entsteht ein  $(FeO_x)\text{-O-TiO}_x$ -Oberflächenkomplex. Dieser zeigt im diffusen Reflexionsspektrum keine Schulter, sondern eine langwellige Verschiebung der steilen

Absorptionskante, entsprechend einer Verkleinerung des Bandabstands um 0.40 eV (siehe Abbildung 1D und Abbildung 8c). Vermutlich beruht diese Verkleinerung auf der Bildung eines schmalen eisenlokalisierten Energiebands, das mit dem Titandioxidleitungsband überlappt.<sup>[79,96]</sup>

Kupferoxid-gestütztes Rutil wird wie oben beschrieben erhalten, wenn Eisen(III)-chlorid durch Kupfer(II)-chlorid ersetzt wird. Auch dieses Produkt besitzt eine analoge CT-Bande bei 450 nm.<sup>[97]</sup> Die elektronische Struktur dieser Metalloxid-gestützten Titandioxide unterscheidet sich deutlich von den Halogenometallat-Titandioxiden (Abbildung 1B), da die neuen Energieniveaus nahe am Leitungsband liegen (Abbildung 1C).

#### 5.3.4. Verschiedenes

Neben binären wurden auch ternäre gestützte Photokatalysatoren hergestellt. Ein jüngstes Beispiel ist CdS-O-TiO<sub>2</sub>-O-WO<sub>3</sub>, das durch Fällung von CdS auf TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> entsteht. Diese spezielle Kombination wurde gewählt, da die drei Halbleiter ideale Bandlagen für einen interpartikulären Elektronentransfer haben. Außerdem ist auch eine selektive Anregung nur einer Komponente möglich, wie in Schema 8 illustriert.<sup>[98]</sup> Durch Belichtung bei  $\lambda \geq 495$  nm wird die Re-



**Schema 8.** Schematische Beschreibung des postulierten Interpartikel-elektronentransfers in CdS-O-TiO<sub>2</sub>-O-WO<sub>3</sub>.

duktion von PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> durch Methanol fünf- und zweimal schneller als in Gegenwart von CdS bzw. eines der binären Pulver. Überraschenderweise können auch einfache physikalische Mischungen zweier Halbleiterpulver positive Effekte zeigen. So induzieren Suspensionen von Bismutvanadat und Pt/SrTiO<sub>3</sub>:Rh in einem Elektronenrelais (Fe<sup>3+/2+</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>) die Spaltung von Wasser mit sichtbarem Licht. Ein dem Z-Schema der Photosynthese analoger Mechanismus erklärt die experimentellen Befunde recht gut.<sup>[99]</sup>

#### 5.4. Nichtmetall-„dotierte“ Titandioxide

Neben Metall- wurden auch Nichtmetallverbindungen von Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel verwendet, um Titandioxid für sichtbares Licht zu sensibilisieren. In den meisten Fällen ist die Art der Dotierung oder des Modifikators allerdings unbekannt. In den letzten zehn Jahren haben vor allem Kohlenstoff- und Stickstoff-„dotierte“ Titandioxide

große Beachtung gefunden.<sup>[100]</sup> Diese beige-braunen und gelben Pulver können durch Fällungs/Kalzinierungsmethoden oder einfacher durch Kalzinieren von Titandioxid in Gegenwart organischer Kohlenstoff- oder Stickstoffverbindungen bei 200–600 °C hergestellt werden. Ein typisches Beispiel ist die Modifizierung mit Thioharnstoff. Es wurde berichtet, dass die Schwefeldotierung in der Oxidationsstufe VI vorliegt.<sup>[101]</sup> Allerdings ist Sulfat nicht für die Photoaktivität in sichtbarem Licht (Vis-Aktivität) verantwortlich, da nach dessen Entfernung durch Waschen mit Wasser die Aktivität anstieg.<sup>[102]</sup> In diesen und vielen anderen Fällen ist es unklar, ob eine wirkliche Dotierung oder nur eine Oberflächenmodifikation für die Vis-Aktivität verantwortlich ist. Als typische Fallbeispiele illustrieren wir diese Probleme anhand der sogenannten Stickstoff- und Kohlenstoff-dotierten Titandioxide.

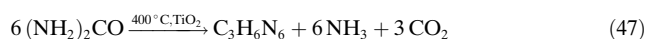
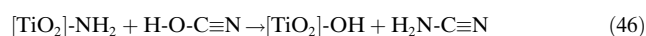
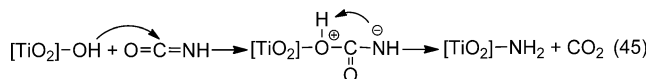
##### 5.4.1. Stickstoff-modifiziertes Titandioxid

„N-dotiertes“ Titandioxid (TiO<sub>2</sub>-N) hat in der Literatur große Beachtung gefunden.<sup>[103]</sup> Es wurde im Wesentlichen nach drei Methoden synthetisiert: Sputter-Implantationsverfahren, Kalzinierung von TiO<sub>2</sub> in Gegenwart von Stickstoffverbindungen wie Ammoniak und Harnstoff und Sol-Gel-Methoden unter Verwendung stickstoffhaltiger Reagentien.<sup>[103a]</sup> Unabhängig von vielen mehr auf theoretischen als experimentellen Ergebnissen beruhenden Vorschlägen, bleibt die Natur der inkorporierten Stickstoffspezies in vielen Fällen eine offene Frage. NO<sub>x</sub> und diverse andere Stickoxide wurden von Sato,<sup>[104]</sup> uns<sup>[102,105]</sup> und anderen<sup>[106]</sup> vorgeschlagen. Auch Hinweise auf nitridische und amidische (NH<sub>x</sub>) Gruppen gibt es.<sup>[107]</sup> Sogar die Anwesenheit von Stickstoff in verschiedenen Oxidationsstufen wurde postuliert.<sup>[108]</sup> Auch Sauerstoffleerstellen und Farbzentren sollen für die Vis-Aktivität verantwortlich sein.<sup>[109]</sup> In Abhängigkeit von der Herstellungsmethode und Stickstoffquelle sollten die diversen TiO<sub>2</sub>-N-Pulver vermutlich auch unterschiedliche Stickstoffspezies enthalten und daher unterschiedliche photokatalytische Eigenschaften haben. Ein signifikantes Beispiel ist der einzigartige Unterschied zwischen aus Ammoniak<sup>[100]</sup> oder Harnstoff<sup>[107]</sup> hergestelltem TiO<sub>2</sub>-N. Nur letzteres photokatalysiert die vollständige Oxidation („Mineralisierung“) von Ameisensäure zu Kohlendioxid und Wasser, das erstere ist inaktiv. In Versuchen, die Identität der Stickstoffspezies experimentell aufzuklären, haben wir die chemischen und physikalischen Eigenschaften des mit Harnstoff erhaltenen Produkts detailliert untersucht und mit dem aus Ammoniak erhaltenen Material verglichen.<sup>[48,107,110]</sup>

Schwach gelbes stickstoffmodifiziertes Titandioxid wurde durch Kalzinieren einer 1:2(wt/wt)-Pulvermischung von Titandioxid und Harnstoff bei 400 °C im rotierenden Kolben hergestellt. Eine Elementaranalyse ergab die Gegenwart von Stickstoff (0.78 %) und Kohlenstoff (0.40 %), weswegen diese Pulver im Folgenden als TiO<sub>2</sub>-N,C bezeichnet werden. Laut Analyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ist in allen so präparierten Pulver die Anatasstruktur des Ausgangsmaterials erhalten geblieben; die Kristallitgröße liegt bei 10–13 nm. Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen folgt, dass die Kristallite zu mikrometergroßen Aggregaten zusammenge-

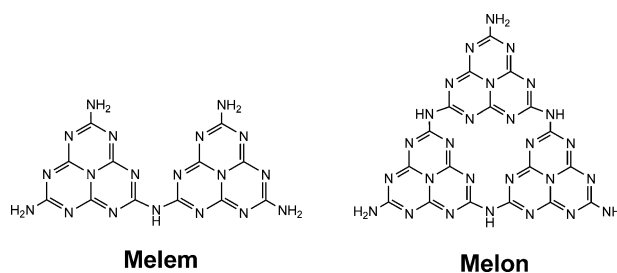
wachsen sind. Im Vergleich zu unmodifiziertem Titandioxid ist der Bandabstand um 0.16–0.33 eV verkleinert und das quasi-Fermipotential der Elektronen um 0.05–0.08 V anodisch verschoben. Diese Verschiebung könnte auf eine größere positive Oberflächenladung zurückzuführen sein, die durch Protonierung der im Vergleich zu Ti-OH- basischeren Ti-NH-Gruppen zustande kommen kann (siehe unten). TiO<sub>2</sub>-N,C induziert eine sehr effiziente Mineralisierung von Ameisensäure mit sichtbarem Licht ( $\lambda \geq 455$  nm).<sup>[111]</sup>

Da Harnstoff bei 300–420 °C zu Ammoniak und Isocyanursäure reagiert, wurde diese Gasphase durch Erhitzen von Cyanursäure (Generator für Isocyanursäure) in Gegenwart von Ammoniak in der Kalzinierung von Titandioxid bei 400 °C simuliert. Das erhaltene Pulver katalysierte ebenfalls die Mineralisierung von Ameisensäure mit sichtbarem Licht. Da bekannt ist, dass im selben Temperaturbereich Isocyanursäure in Gegenwart von Oberflächenhydroxygruppen von Kieselgel oder anderen Oxiden über intermediäres Cyanamid zu Melamin trimerisiert, könnte letzteres auch an der Titandioxidoberfläche ablaufen [Gl. (45)–(47)].



Wie erwartet wird daher TiO<sub>2</sub>-N,C auch erhalten, wenn Melamin statt Harnstoff bei der Kalzinierung eingesetzt wird. Da noch dazu Melamin bei 400 °C in schwach beige Melem und gelbes Melon umgewandelt wird, könnten diese Verbindungen (Abbildung 13) in TiO<sub>2</sub>-N,C vorliegen. Tatsächlich entsteht TiO<sub>2</sub>-N,C auch, wenn Titandioxid bei 400 °C mit einer vorgefertigten Melem/Melon-Mischung kalzinert wird. Mechanisches Verreiben der beiden Pulver bei Raumtemperatur ergab nur ein inaktives Material.

Aus obigen Ergebnissen folgt, dass ein Schlüsselschritt des Modifizierungsprozesses die von Titandioxid katalysierte Bildung von Melamin ist. Nachfolgende Kondensationsreaktionen führen zu einer Mischung von Polytriazinaminen, überwiegend Melem und Melon. Die anschließende Kondensation zwischen s-Triazinamino- und Titandioxidhydroxygruppen erzeugt Ti-N-Bindungen (Schema 9). Die sichtbares Licht absorbierende Triazin-komponente ist daher durch eine chemische Bindung an den Halbleiter gebunden. Damit im Einklang ist, dass die Modifizierung nicht erfolgreich ist, wenn Titandioxid vor Verwendung durch Erhitzen auf 400 °C im

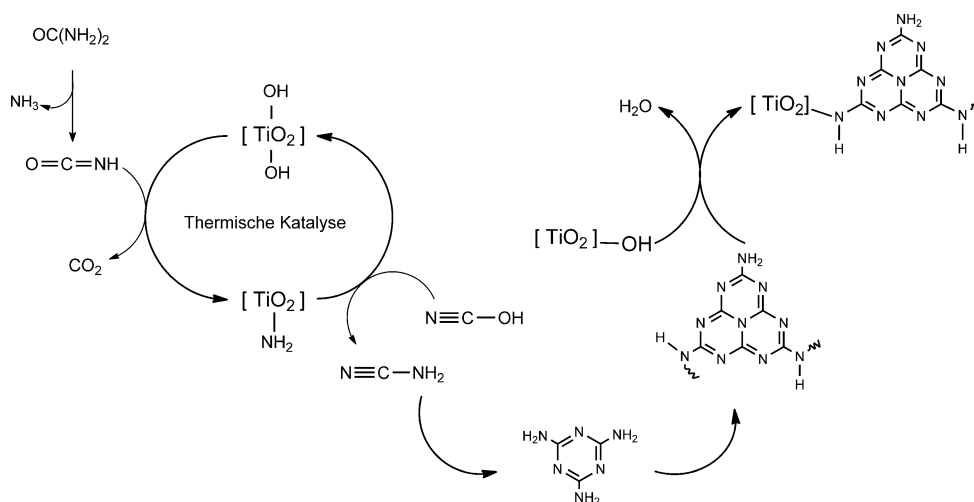


**Abbildung 13.** Zwei der wichtigsten bei 350–500 °C in Abwesenheit von Titandioxid gebildeten Kondensationsprodukte von Melamin.<sup>[112]</sup>

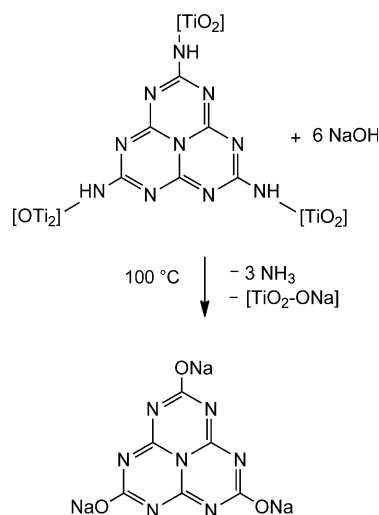
Vakuum dehydroxyliert wird. Das Vorliegen einer Ti-N-Bindung wird auch durch die Reaktion von TiO<sub>2</sub>-N,C mit Natronlauge bei 110 °C bestätigt. Dabei entstehen Cyamelursäure, Ammoniak und ein weißes Pulver, das den Vis-Abbau von Ameisensäure nicht photokatalysiert (Schema 10). Es ist bekannt, dass die Aminogruppen in Melem durch nukleophilen Angriff von Hydroxid unter Bildung von Cyamelursäure substituiert werden.<sup>[113]</sup>

Das diffuse Reflexionsspektrum von TiO<sub>2</sub>-N,C enthält bei 400–450 nm eine schwache Schulter (Abbildung 14). Aus dem Vergleich mit dem Spektrum einer Melem/Melon-Mischung kann man schließen, dass diese Absorption nicht von einer lokalen Anregung der Polytriazinkomponente (Intraligand-übergang), sondern von einem Polytriazin → Titandioxid-CT-Übergang herrührt.

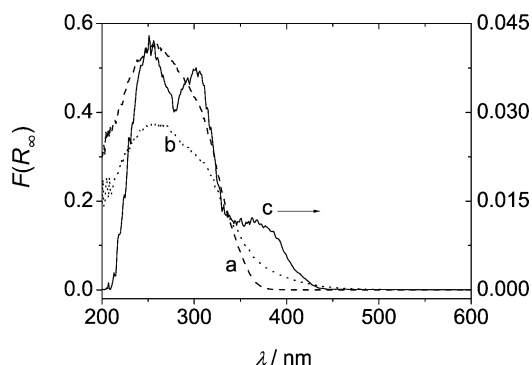
Die oben diskutierten chemischen Ergebnisse beweisen, dass der gleiche Photokatalysator entsteht, unabhängig davon ob Harnstoff oder Melem/Melon als Modifikator eingesetzt wird. In letzterem Fall findet bei genügend großer Modifikatorkonzentration nicht nur die Bildung des Oberflächenkomplexes statt, sondern auch noch einer kristallinen Schicht von Melon-ähnlichem Material, wie durch das Auftreten einer XRD-Linie bei einem 2θ-Wert von 27.4° bewiesen wird. Diese Linie ist im Einklang mit dem Vorliegen eines gestapelten aromatischen Kohlenstoffnitrids. Es ist bekannt, dass durch Kalzinieren von Cyanamid bei 650 °C graphitisches



**Schema 9.** Für die Modifizierung mit Harnstoff vorgeschlagener Reaktionsablauf.



**Schema 10.** Nukleophile Verdrängung von Cyamelsäure aus  $\text{TiO}_2\text{-N,C}$ .



**Abbildung 14.** Diffuse Reflexionsspektren von a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{TiO}_2\text{-N,C}$  und c) Melem/Melon. Alle Proben wurden mit  $\text{BaSO}_4$  verdünnt. Auf die unterschiedlichen Skalierungen der Ordinaten wird hingewiesen.

Kohlenstoffnitrid entsteht, das die Reduktion und Oxidation von Wasser durch Alkohole bzw. Silbersalze mit sichtbarem Licht ermöglicht.<sup>[49,114]</sup>

Zusammenfassend beweisen obige Ergebnisse, dass sogenanntes Stickstoff-dotiertes Titandioxid, wenn es aus Harnstoff und Titandioxid bei 400 °C hergestellt wird, nicht dotiert, sondern modifiziert ist. Es entsteht ein Oberflächenkomplex mit Poly(aminotri-*s*-triazin)-Liganden. Entgegen früherer Berichte beruht die Vis-Aktivität dieser Photokatalysatoren daher nicht auf der Gegenwart von Nitrid-, Amid- oder Stickoxidgruppen sowie Sauerstoffleerstellen oder Farbzentren.

#### 5.4.2. Kohlenstoff-modifiziertes Titandioxid

Sogenanntes Kohlenstoff-modifiziertes Titandioxid ( $\text{TiO}_2\text{-C}$ ), erstmalig erhalten durch Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  mit Tetrabutylammoniumhydroxid,<sup>[43]</sup> ist inzwischen zu einem technischen Produkt geworden, da es auch einfacher über Kalzinierung von Titandioxid bei 250–500 °C in Gegenwart organischer Verbindungen als Kohlenstoffquelle hergestellt werden kann.<sup>[115]</sup> Inzwischen wurden viele feste, flüssige und

gasförmige Kohlenstoffverbindungen zur Modifikation eingesetzt.<sup>[116]</sup> Alternativ kann auch der Alkoholatligand in  $\text{Ti(OR)}_4$  als Kohlenstoffquelle fungieren.<sup>[116e,117]</sup> Alle diese sogenannten „C-dotierten“ Titandioxide zeigen eine schwache Absorptionsschulter bei 400–800 nm, deren Intensität mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunimmt.<sup>[43,117a]</sup> Im Falle von  $\text{TiO}_2\text{-C}$  steigt die Absorbanz stetig mit Kohlenstoffgehalten von 0.03 %, 0.42 % und 2.98 %, während die Geschwindigkeit der Vis-Oxidation von 4-Chlorphenol (4-CP) ein Maximum bei 0.42 % aufweist.<sup>[43]</sup>

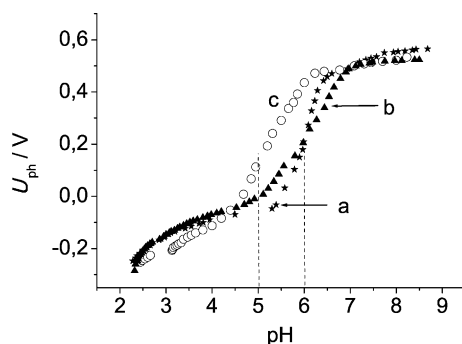
Im Allgemeinen wurden die aus XPS-Analysen leicht zugänglichen C1s-Bindungsenergien als diagnostische Werte für die Natur des vorliegenden Kohlenstoffs genommen. Die gefundenen Werte von 284.8–285.7 eV<sup>[43,116c,118]</sup> deuteten auf die Anwesenheit von elementarem, graphitischem und koksartigem Kohlenstoff hin.<sup>[117a,118f]</sup> Da aber die Werte carbidischen Kohlenstoffs von 281.8–284.3 eV<sup>[116a,118a,b,e,119]</sup> und aromatischen Kohlenstoffs von 284.3–284.7<sup>[120]</sup> in den selben Bereich fallen, sind diese Zuordnungen nicht eindeutig. Bindungsenergien von 288.6 und 288.9 eV wurden als Hinweis auf das Vorliegen von Ti-O-C<sup>[116c]</sup> und Ti-OCO-Gruppen<sup>[121]</sup> genommen. DFT-Rechnungen deuteten auf die Anwesenheit von substitutionalen und interstitiellen Kohlenstoffatomen hin.<sup>[122]</sup> In den aus Alkoholaten als Kohlenstoffquelle erhaltenen Pulvern zeigte ein symmetrisches ESR-Signal bei  $g = 2.005$  die Anwesenheit einer aromatischen, koksähnlichen Spezies an.<sup>[117a]</sup> Obwohl die Intensität bei Vis-Belichtung zunimmt, ist dies kein Beweis, dass diese Radikale am photokatalytischen Prozess beteiligt sind, da ihre Konzentration fünf bis sechs Größenordnungen niedriger ist als der Gesamtkohlenstoffgehalt.<sup>[118c]</sup> Demgegenüber wurde für den Ursprung dieses paramagnetischen Signals ein in einer Sauerstoffleerstelle eingefangenes Elektron angenommen.<sup>[116f]</sup>

Die meisten dieser kohlenstoffmodifizierten Titandioxide katalysieren die Vis-Oxidation diverser organischer Schadstoffe wie 4-Chlorphenol,<sup>[43,116b,118d]</sup> 2-Propanol,<sup>[118a]</sup> gasförmigem Benzol<sup>[116f]</sup> und von Stickoxiden.<sup>[116a,e,117c]</sup> Im Allgemeinen wurde angenommen, dass die Vis-Aktivität auf das Vorhandensein einer Kohlenstoffspezies zurückzuführen ist. Dies wurde aber auch abgelehnt und dafür die Gegenwart von während der Herstellung entstandener Sauerstoffleerstellen als essentiell erachtet.<sup>[109a,b]</sup> Um zwischen diesen beiden Vorschlägen zu entscheiden, haben wir einige einfache chemische Experimente mit dem kommerziellen Vis-Katalysator VLP, der Anatasstruktur aufweist, durchgeführt.<sup>[43,123]</sup>

Wurde eine alkalische Suspension des beigen VLP-Pulvers einige Stunden auf 90 °C erhitzt, erhielt man ein homogenes, braunes Extrakt ( $\text{SENS}_{\text{ex}}$ ) und einen fast weißen Rückstand ( $\text{VLP}_{\text{res}}$ ). Wenn letzterer nach Abtrennung zunächst bei 90 °C in einer Lösung von  $\text{SENS}_{\text{ex}}$  gerührt und anschließend bei 200 °C kalzinert wurde, entstand ein leicht braunes Pulver  $\text{VLP}_{\text{reas}}$  (reassembled). Es zeigte in der Mineralisierung von 4-CP die gleiche photokatalytische Aktivität wie das Ausgangsmaterial VLP. Auch XPS-Analysen von  $\text{VLP}_{\text{reas}}$  und VLP ergaben keinen signifikanten Unterschied, wie aus den C1s-Bindungsenergien von 284.8, 286.5, 288.4 eV für  $\text{VLP}_{\text{reas}}$  und 284.8, 286.3, 288.8 eV für VLP folgt. Die Werte von 286.5 und 286.3 eV wurden vorläufig einem zwei-



zählig gebundenen Arylcarboxylat zugeordnet. Alle Versuche, eine einheitlich Verbindung aus dem Substanzgemisch  $\text{SENS}_{\text{ex}}$  zu isolieren, schlugen bisher fehl. Weitere Evidenz für den Erfolg der Wiederbeladungsreaktion ergab sich aus dem Vergleich der quasi-Fermipotential der Elektronen ( $nE_{\text{F}}^*$ ) für die drei relevanten Pulver (Abbildung 15). VLP und  $\text{VLP}_{\text{reas}}$  ergaben wie erwartet den gleichen Wert von  $-0.50 \text{ V}$  (NHE), während für  $\text{VLP}_{\text{res}}$   $-0.56 \text{ V}$  gemessen wurde. Letzterer Wert ist mit der Anatasstruktur von  $\text{VLP}_{\text{res}}$ , wie sie auch aus der XRD-Analyse folgt, in Einklang. Der leicht anodisch verschobene Wert von VLP und  $\text{VLP}_{\text{reas}}$  ist für kohlenstoff-modifizierte Titandioxide typisch.<sup>[43]</sup>



**Abbildung 15.** Variation der Photospannung mit dem pH-Wert der Suspensionen diverser Photokatalysatoren in Gegenwart von (MV) $\text{Cl}_2$ . a) VLP, b)  $\text{VLP}_{\text{reas}}$ , c)  $\text{VLP}_{\text{res}}$ . Die Lage der Wendepunkte  $p_{\text{H}_0}$  ist mit gestrichelten Linien markiert.

Die obigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass im Alkali-extrakt  $\text{SENS}_{\text{ex}}$ -Verbindungen mit Carboxygruppen vorliegen, die während der Wiederbeladungsreaktion mit Oberflächenhydroxygruppen eine Veresterung eingehen. Die FTIR-Analyse des aus der stark alkalischen  $\text{SENS}_{\text{ex}}$ -Lösung nach Entfernung von Wasser zurückbleibenden braunen Feststoffs stützt diese Annahme. Intensive Banden bei  $1580$  und  $1420 \text{ cm}^{-1}$  (KBr) können der asymmetrischen bzw. symmetrischen Schwingung einer Arylcarboxylatgruppe zugeordnet werden. Entsprechende Werte von z. B. Natriumbenzoat liegen bei  $1552/1414 \text{ cm}^{-1}$  (KBr). Leider konnten für VLP und  $\text{VLP}_{\text{reas}}$  weder in den mittels ATR noch in konventionell gemessenen FTIR-Spektren keine entsprechenden Banden gefunden werden. Dies liegt vermutlich daran, dass die organische Kohlenstoffverbindung als dünne Oberflächenschicht in einer zu niedrigen Konzentration vorliegt. Dafür spricht auch, dass im XPS-Spektrum die Kohlenstoffsignale bei  $286.3 \text{ eV}$  und  $288.8 \text{ eV}$  bereits nach 3 min Argon-Sputtern verschwinden. In dieser Zeit sollte eine etwa  $4 \text{ nm}$  dicke Schicht entfernt werden.

Obige Ergebnisse belegen, dass die Vis-Aktivität von VLP und vermutlich vielen anderen sogenannten „C-dotierten“ Titandioxiden nicht auf interstitiellen Kohlenstoffatomen oder Sauerstoffleerstellen beruht, wie oft vorgeschlagen. Eine Anwesenheit letzterer kann zwar nicht ausgeschlossen werden, es gibt aber keinerlei experimentelle Evidenz, dass sie an der von sichtbarem Licht induzierten Ladungstrennung beteiligt sind.

## 6. Stickstoff-Fixierung

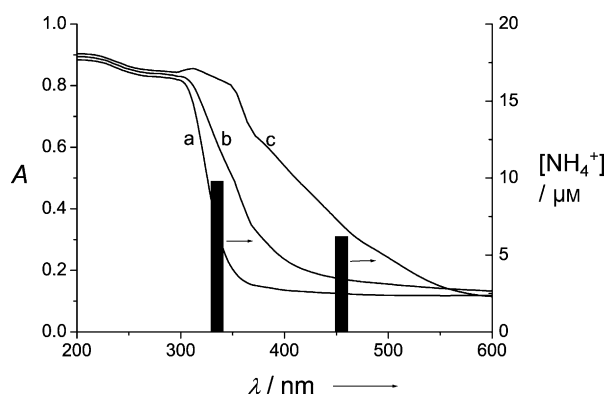
Nach der Photosynthese ist die Stickstoff-Fixierung der zweitwichtigste in der Natur vorkommende chemische Prozess. Die im Vergleich zum Haber-Bosch-Verfahren sehr milden Reaktionsbedingungen der enzymatischen Reaktion stimulierten viele Arbeiten zur thermischen Reaktivität von  $\text{N}_2$ -Übergangsmetallkomplexen. Beispiele sind die reduktive Protonierung zu Ammoniak unter gleichzeitiger Oxidation des Zentralmetalls, oxidative Alkylierung mit Alkylhalogeniden zu Alkyldiazonidkomplexen<sup>[124]</sup> und die Bildung eines 1,2-Dimethyldiazonliganden durch stufenweise Addition von Methyllithium und Trimethyloxoniumtetrafluoroborat.<sup>[125]</sup> Vergleichsweise sehr wenige Publikationen sind dagegen zur Photofixierung erschienen, insbesondere an einfachen anorganischen Photokatalysatoren. Der erste Bericht handelte von der UV-Belichtung von feuchtem, Eisenoxid-dotiertem Titandioxid in Gegenwart von  $\text{N}_2$  in einem geschlossenen Photoreaktor.<sup>[126]</sup> Die Herkunft der in Mikromolmengen gebildeten Gase Ammoniak und Sauerstoff aus  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wurde durch Isotopenmarkierung nachgewiesen. Ammoniak entstand nicht, wenn während der Belichtung Stickstoff durch die wässrige Suspension geleitet wurde. Es wurde vorgeschlagen, dass Stickstoff an Titanzentren über intermediäres Diazon und Hydrazin reduziert wird. Der aktivste Photokatalysator ergab sich durch Kalzinierung von Anataspulver mit  $0.2\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $1000^\circ\text{C}$ . Dabei findet eine teilweise Umwandlung in Rutil statt, das in  $0.1$  bis  $0.3 \mu\text{m}$  großen Kristallen vorliegt. Höhere Eisengehalte führten zu inaktiven Titandioxiden.

Nachfolgende Arbeiten anderer Autoren bestätigten diese Ergebnisse, wenn auch in den meisten Fällen die Art des Reduktionsmittels unbekannt war, da potentieller Sauerstoff nur sehr selten nachgewiesen wurde.<sup>[127]</sup> Im Allgemeinen war UV-Belichtung nötig, und die entstandenen Ammoniakkonzentrationen lagen im Bereich von  $1$ – $10 \mu\text{M}$ . Es wurde auch berichtet, dass sogar eine undotierte, elektrochemisch erzeugte Titandioxidschicht unter UV-Belichtung Spuren von Ammoniak liefert.<sup>[128]</sup> Diese teilweise widersprechenden Ergebnisse führten zu heftigen Diskussionen, die schließlich im Vorschlag kulminierten, dass alle bisher berichteten Ammoniakausbeuten auf Spuren dieses Gases in der Laboratoriumsluft zurückzuführen seien.<sup>[129]</sup> Allerdings kann dies leicht ausgeschlossen werden, wenn mit  $^{15,15}\text{N}_2$  gearbeitet wird.<sup>[126]</sup> Zusätzlich ist gut bekannt, dass die photokatalytischen Eigenschaften von Halbleiterpulvern stark von Kristallphase, Kristallgröße und Verunreinigungen abhängen (siehe Abschnitt 5). Die kontroversen Ergebnisse beruhen daher vermutlich auf den intrinsischen Schwierigkeiten bei der Reaktionskontrolle von Kalzinierungsverfahren. Es erschien daher sinnvoll, für die Photokatalysatorherstellung besser reproduzierbare Verfahren wie z. B. die Sol-Gel-Methode anzuwenden. In einem ersten Versuch haben wir daher nanostrukturierte Dünnschichten von Eisentitanaten mit unterschiedlichen Fe:Ti-Verhältnissen hergestellt. Im Unterschied zu den früher verwendeten, nur  $0.2\%$  Eisen enthaltenden Pulvern, haben die aktivsten Filme Fe:Ti-Verhältnisse von  $1:1$  und können Stickstoff mit sichtbarem Licht fixieren.<sup>[54,130]</sup>



### 6.1. Filmherstellung und Charakterisierung

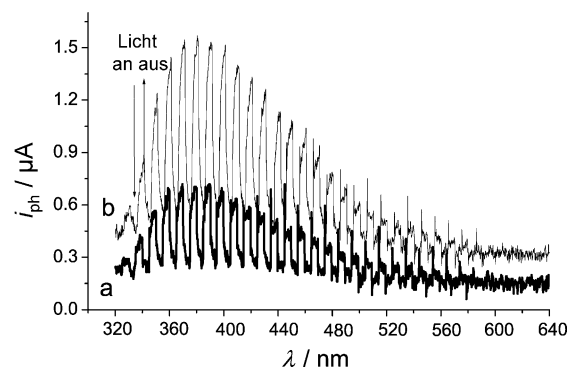
Die Dünnschichten wurden hergestellt durch Dip-Coating von Glasplättchen mit einer alkoholischen Lösung von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid und Titan-tetraisopropylat im Verhältnis  $\text{Fe}:\text{Ti} = 1:1$  und  $1:2$ , gefolgt von Hydrolyse in feuchter Luft und Tempern bei  $600^\circ\text{C}$ . Bei  $500^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$  sowie bei Verwendung von wasserhaltigem Eisenchlorid wurden nur inaktive Filme erhalten. Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Eisentitanatfilms mit dem Verhältnis  $\text{Fe}:\text{Ti} = 1:1$  zeigen eine nanostrukturierte Matrix von etwa  $300\text{ nm}$  Dicke. Sie enthält  $15\text{--}20\text{ Vol.}\%$  kubischer Kristalle mit einem mittleren Durchmesser von  $150\text{ nm}$ . Sowohl für die Matrix als auch Kristalle wurde mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) ein Verhältnis von  $\text{Fe}:\text{Ti}:\text{O}$  von  $1:1:3.5$  bestimmt. Diese Zusammensetzung deutet auf eine Summenformel  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  hin. Eine derartige Verbindung wurde als intermediäre Phase beim Kalzinieren von Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) in Sauerstoffatmosphäre bei  $700^\circ\text{C}$  erhalten.<sup>[131]</sup> XRD-Aufnahmen der Probe mit  $\text{Fe}:\text{Ti} = 1:1$  deuten auf die Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Anatas und Pseudobrookit ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) hin. Im Mößbauer-Spektrum des  $1:1$ -Films lässt sich das Dublett bei  $\delta = 0.462\text{ mm s}^{-1}$  (relativ zu  $\alpha\text{-Fe}$ ) ( $\Delta E_Q = 0.910\text{ mm s}^{-1}$ ) auf die Gegenwart von sechsfach koordiniertem  $\text{Fe}^{\text{III}}$  zurückführen. Der Absorptionsbeginn ist bis zu  $600\text{ nm}$  verschoben, wenn das  $\text{Fe}:\text{Ti}$ -Verhältnis von  $1:2$  nach  $1:1$  verändert wird (Abbildung 16). Da der  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Film die höchsten Ammoniakausbeuten lieferte, beziehen sich alle



**Abbildung 16.** Absorptionsspektren einiger Filme und Wellenlängenabhängigkeit der Ammoniakbildung. a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{Fe}:\text{Ti} = 1:2$ , c)  $\text{Fe}:\text{Ti} = 1:1$ . Die Höhe der beiden senkrechten Balken zeigt die Ammoniakkonzentrationen an, wenn der  $1:1$ -Film durch Kantfilter von  $\lambda \geq 335$  und  $\lambda \geq 455\text{ nm}$  belichtet wird.

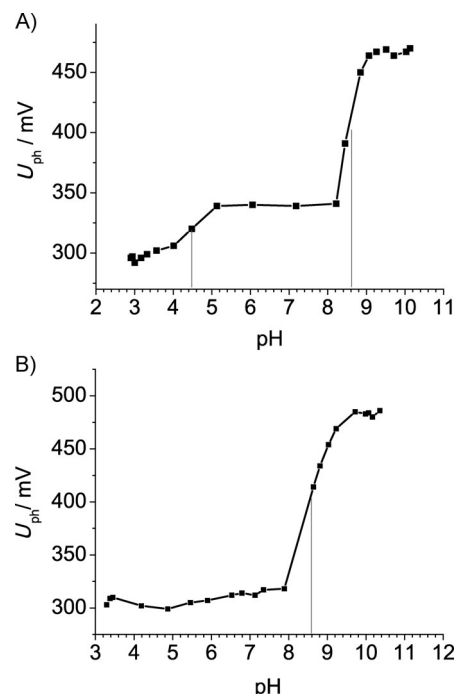
Ergebnisse im Folgenden auf diesen Photokatalysator in Gegenwart von EtOH ( $75\text{ Vol.}\%$ ) als Reduktionsmittel, wenn nicht anders vermerkt.

Der beim Belichten einer  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{ITO}$ -Elektrode (ITO ist elektrisch leitendes Indiumzinnoxidglas) auftretende anodische Photostrom im Bereich von  $320\text{--}640\text{ nm}$  deutet auf die Anwesenheit eines n-Halbleiters hin (Abbildung 17, Kurve a). Wird zum Elektrolyten Methanol zugegeben, steigt der Photostrom um einen Faktor von etwa drei (bei  $380\text{ nm}$ , Abbildung 17, Kurve b), woraus auf das Vorliegen eines



**Abbildung 17.** Aktionsspektrum des Photostroms einer  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{ITO}$ -Elektrode ( $0.5\text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) a) vor und b) nach der Zugabe von Methanol.

Stromverstärkungseffekts geschlossen wird (siehe Abschnitt 3). In diesem Fall injiziert das durch Lochoxidation von Methanol gebildete  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikal ein Elektron in das Leitungsband. Wurden die Filme bei  $700^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  oder tieferen Temperaturen getempert, zeigten die resultierenden Elektroden keine Stromverstärkung und waren, wie schon erwähnt, inaktiv. Photoelektrochemische Messungen der quasi-Fermipotential der Elektronen wurden analog zur Suspensionsmethode, aber mit den beschichteten Glasplättchen durchgeführt. Überraschenderweise traten zwei Wendepunkte auf:  $\text{pH}_0(1)$  und  $\text{pH}_0(2)$  bei  $\text{pH } 4.5 (\pm 0.2)$  bzw.  $\text{pH } 8.6 (\pm 0.2)$  (Abbildung 18A). Der erste entspricht einem quasi-Fermipotential von  $-0.60\text{ V}$  und lässt sich auf Spuren von Anatas zurückführen, wie auch im XRD-Spektrum ge-



**Abbildung 18.** Abhängigkeit der Photospannung vom pH-Wert für den  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Film in  $0.1\text{ M KNO}_3$  in Gegenwart von  $1\text{ mM}$  Methylviologendichlorid. Belichtung A) ohne Filter und B) mit Kantfilter bei  $455\text{ nm}$ .

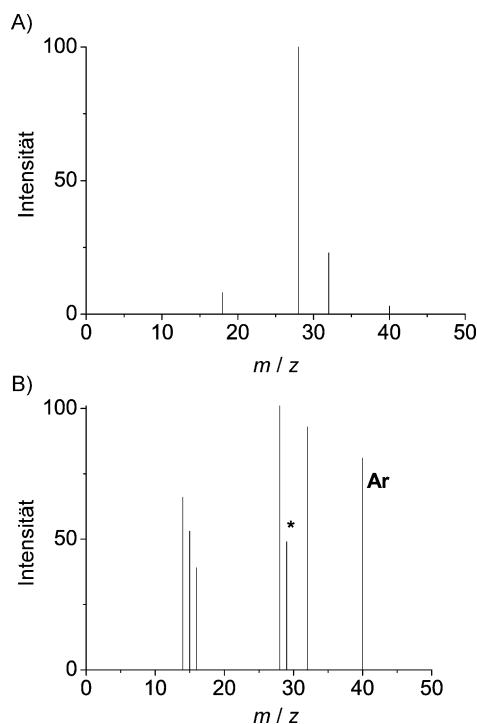
funden. Aus dem zweiten folgt ein Potential von  $-0.32$  V, das vom Eisentitanat stammt. Wird ein Kantfilter von  $455$  nm in den anregenden Lichtstrahl gebracht, verschwindet der erste Wendepunkt, während der zweite weiterhin bei pH 8.6 vorhanden ist (Abbildung 18B). Unter diesen Belichtungsbedingungen kann die Anataskomponente kein Licht absorbieren, und die Photospannung muss daher von der  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Phase stammen. Diese Schlussfolgerung wird auch durch spektroelektrochemische Experimente bestätigt.<sup>[54]</sup> Es wird noch angemerkt, dass derartige wellenlängenabhängige Messungen der Photospannung eine einfache Methode zur Überprüfung der Zusammensetzung halbleitender Filme und Pulver darstellen.

## 6.2. Bildung von Ammoniak, Hydrazin und Nitrat

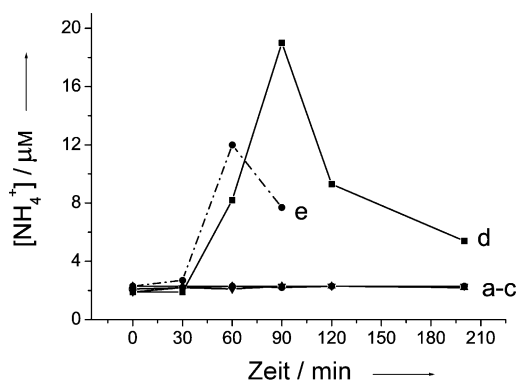
Belichtungen ( $\lambda \geq 320$  nm) des Eisentitanatfilms wurden in EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  unter  $\text{N}_2$ -Einleitung oder in einem geschlossenen Photoreaktor in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Die Blindwerte der Ammoniakkonzentration lagen bei maximal  $2 \mu\text{M}$ . In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung ergaben sich korrigierte Ammoniakkonzentrationen im Bereich von  $3$ – $17 \mu\text{M}$ . In Abwesenheit von Ethanol wurden keine signifikanten Mengen an Ammoniak gefunden. Nach 90 min Belichtung konnte Acetaldehyd nachgewiesen werden, dessen Konzentration nach 24 h zu  $13$  mM bestimmt wurde. Ammoniak entsteht auch bei Belichtung mit sichtbarem Licht ( $\lambda \geq 455$  nm, Abbildung 16). Unter diesen Bedingungen können die im Film enthaltenen Spuren von Anatas kein Licht absorbieren. Vis-Belichtung eines analog hergestellten, titandioxidfreien Eisenoxidfilms ergibt kein Ammoniak.

Experimente unter geschlossener  $^{15,15}\text{N}_2$ -Atmosphäre, gefolgt von Zugabe eines Überschusses von  $(^{14}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und nachfolgende Oxidation von Ammoniak mit Natriumhypobromit führten zur Bildung von  $^{29}\text{N}_2$  (siehe intensive Linie bei  $m/z$  29 in Abbildung 19). Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, wenn Huminsäure statt Ethanol das Reduktionsmittel war.<sup>[132]</sup> Diese Ergebnisse beweisen, dass Ammoniak aus  $\text{N}_2$  stammt und nicht aus der Laborluft oder unbekannten Verunreinigungen.

Eine vollständige Inhibierung der Ammoniakbildung erfolgte, wenn unter Durchleiten einer Mischung von  $\text{N}_2:\text{CO} = 10:1$  belichtet wurde. Der Effekt ist reversibel, da derselbe Film nach Waschen mit Wasser unter reinem  $\text{N}_2$  wieder Ammoniak produzierte. Es ist bekannt, das Kohlenmonoxid die enzymatische Stickstoff-Fixierung inhibiert. Ethanol kann auch durch das natürliche Reduktionsmittel Huminsäure ersetzt werden (siehe Abbildung 20, Kurve e). In Abbildung 20 ist die zeitliche Entwicklung der Ammoniakkonzentration unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zusammengefasst. Die Linien (a)–(c) zeigen, dass die Blindexperimente nie einen Wert von  $2 \mu\text{M}$  überschreiten. In Gegenwart von  $\text{N}_2$  startet die Ammoniakbildung erst nach einer Induktionsphase von 30 min und erreicht ein Maximum von  $17 \mu\text{M}$  nach weiteren 60 min Belichtungszeit (Abbildung 20, Kurve d). Wurde Luft statt Stickstoff eingeleitet, sank die Ammoniakausbeute um etwa 60 %.

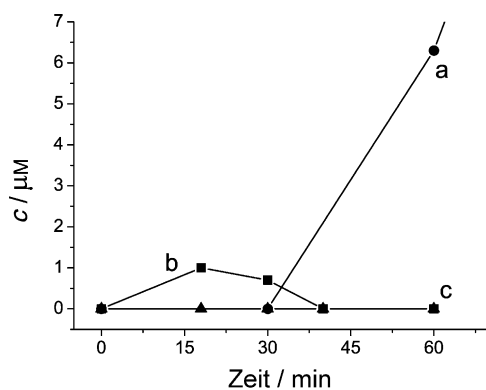


**Abbildung 19.** Massenspektren der Gasproben aus der Hypobromit-oxidation der Reaktionslösung nach 4 h Belichtungszeit. Gasphase in Schlenkrohr A) vor und B) nach der Befüllung mit Produktgas.



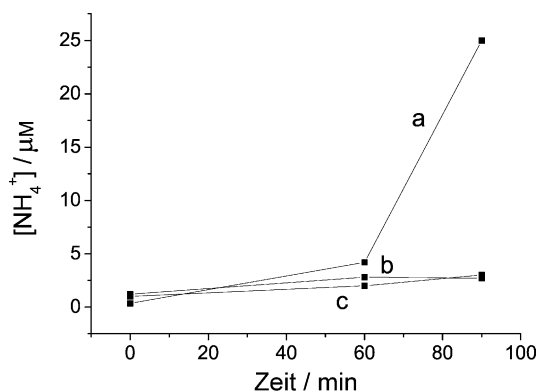
**Abbildung 20.** Ammoniakbildung in EtOH (75 Vol.-%, (a) bis (d)) in Abhängigkeit von der Belichtungszeit. a) Lösung mit eingetauchtem Film vor  $\text{N}_2$ -Einleitung und vor Belichtung, b) nachfolgendes Einleiten von  $\text{N}_2$  im Dunklen, c) Belichtung unter Ar-Einleitung, d) Belichtung unter  $\text{N}_2$ -Einleitung, e) Belichtung unter  $\text{N}_2$ -Einleitung in Gegenwart von  $10^{-2} \text{ g L}^{-1}$  wässriger Huminsäure in ethanolfreiem Wasser.

Wie auch aus Abbildung 21, Kurve a ersichtlich, besitzt die Ammoniakbildung eine relativ lange Induktionsphase von 30 min. Dies kann auf eine photochemische Bildung des wahren Photokatalysators oder auf die Bildung eines naheliegenden Intermediats wie Hydrazin zurückgeführt werden. Tatsächlich konnten Spuren von Hydrazin mit einem Maximum bei etwa 20 min Belichtungszeit nachgewiesen werden (Abbildung 21, Kurve b). Deshalb wird in der Induktionsphase vermutlich Hydrazin gebildet. Unter Argon konnte kein Hydrazin nachgewiesen werden. Um festzustellen, ob die Weiterreduktion von Hydrazin thermisch oder photo-



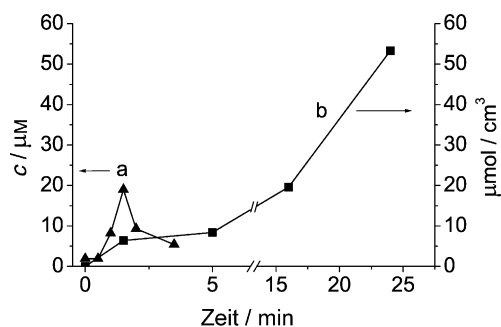
**Abbildung 21.** Konzentrationen von a) Ammoniak und b) Hydrazin unter  $N_2$  (b) und unter Ar (c).

chemisch erfolgt, wurde eine  $15\text{ }\mu\text{M}$  Hydrazinlösung als Substrat eingesetzt. Während bei Belichtung nach 90 min die Ammoniakkonzentration  $25\text{ }\mu\text{M}$  erreichte, wurde im Dunkeln bei  $50^\circ\text{C}$  der Blindwert von  $2\text{ }\mu\text{M}$  nicht überschritten (Abbildung 22). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Hydrazin auch während der  $N_2$ -Reduktion nur photochemisch zu Ammoniak reduziert wird.



**Abbildung 22.** Bildung von Ammoniak aus Hydrazin in Gegenwart des Eisentitanatfilms; a) Belichtung, Rühren im Dunkeln bei b)  $50^\circ\text{C}$  und c) bei Raumtemperatur.

Die enttäuschende Abnahme der Ammoniakkonzentration nach 90 min Belichtungszeit (Abbildung 20, Kurve d) deutet auf eine Deaktivierung des Eisentitanatfilms oder auf eine Folgereaktion, wie der Oxidation von Ammoniak zu Nitrat, hin. Letztere wurde bei UV-Belichtung von Titandioxid beobachtet.<sup>[133]</sup> Da nach mehrmaligem Waschen eines gebrauchten Films die Photoaktivität nur um 15 % abnahm, erschien eine Deaktivierung eher unwahrscheinlich. Außerdem konnten in der Reaktionslösung nach 24 h keine Eisenionen nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen sprachen dafür, dass Ammoniak durch beim Einleiten von Stickstoff eingeschleppte Spuren von Sauerstoff zu Nitrit/Nitrat oxidiert wird. Während nur Spuren von Nitrit gefunden wurden, erreichte die Nitratkonzentration im Film  $45\text{ }\mu\text{M}$  und in Lösung  $7\text{ }\mu\text{M}$  (Abbildung 23). Beim Ersatz von Stickstoff durch Luft betrug die Nitratkonzentration  $30\text{ }\mu\text{M}$ . Signifikante Nitrat-



**Abbildung 23.** Konzentration von Ammoniak in Lösung (a) und Gesamtkonzentration von Nitrat (b) in Abhängigkeit von der Belichtungszeit.

mengen traten erst auf, wenn die Ammoniakkonzentration ihr Maximum erreicht hatte. Dies deutet auch darauf hin, dass Nitrat über intermediäres Ammoniak entsteht und nicht in einer direkten Oxidation von  $N_2$ . Im Einklang damit entsteht kein Nitrat, wenn die Stickstoff-Fixierung in Abwesenheit von Ethanol durchgeführt wird. Um festzustellen, ob die Ammoniakoxidation thermisch oder photochemisch abläuft, wurde eine Ammoniumchloridlösung vergleichbarer Konzentration in Gegenwart des Films im Dunkeln bei  $50^\circ\text{C}$  geführt. Überraschenderweise wurde Nitrat gebildet. In Abwesenheit des Films fand keinerlei Reaktion statt.

### 6.3. Zur Rolle von Chloridionen

Es wurde beobachtet, dass längeres Waschen des Eisentitanatfilms mit Wasser unter Freisetzung von Chloridionen zu einem inaktiven Film führt. Dies deutete auf eine unvollständige Hydrolyse von Fe-Cl-Bindungen während der Filmherstellung hin. Selbst unter Zugabe von 20 oder  $40\text{ }\mu\text{M}$  Natriumchlorid konnte die Aktivität nicht wieder hergestellt werden. Damit im Einklang ist der Befund, dass ein aus Eisenchloridhydrat hergestellter Film inaktiv ist. Diese reaktionsbestimmende Rolle von Chlorid weist darauf hin, dass im oxidativen Primärschritt nicht Ethanol, sondern Chlorid oxidiert wird [Gl. (48)]. Und erst das erzeugte Chloratom oxidiert anschließend Ethanol zum Hydroxyethylradikal [Gl. (49)]. Im nächsten Schritt wird die reaktive Fe-Cl-Oberflächenspezies wieder zurückgebildet [Gl. (50)].

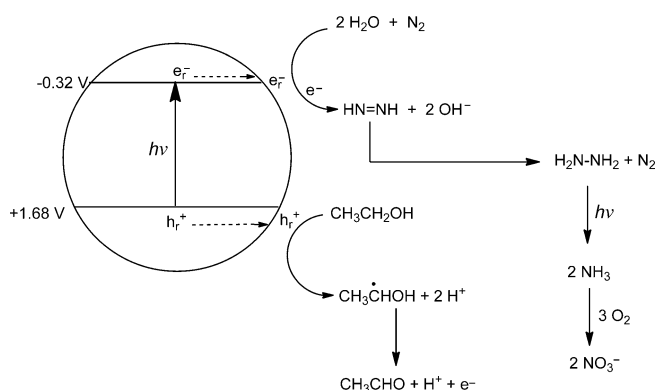


Dieser beispiellose Effekt unterscheidet sich von dem Einfluss hydratisierter Chloridionen auf Titandioxid-katalysierte Oxidationsreaktionen. Dabei werden sowohl beschleunigende als auch inhibierende Effekte beobachtet.<sup>[134]</sup> Wird bei der Filmherstellung wasserfreies Eisen(III)-bromid verwendet, besitzt der Film eine etwas geringere Aktivität, im Einklang mit dem im Vergleich zu Chlor kleineren Oxida-

tionspotential des Bromatoms. Eine etwa gleich große Aktivität wird auch mit einem aus Eisen(III)-acetylacetonat hergestellten Film gefunden. Dies zeigt, dass auch in Abwesenheit einer Fe-X-Bindung eine Oxidation von Ethanol ablaufen kann, entweder über ein primär gebildetes Acetylacetonradikal oder über eine direkte Reaktion mit dem reaktiven Loch.

#### 6.4. Mechanismus

Aufgrund der oben diskutierten Ergebnisse wird ein Halbleiterphotokatalyse-Mechanismus für diese ungewöhnliche Photofixierung von Stickstoff vorgeschlagen (Schema 11). Lichtabsorption durch den  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Film er-



**Schema 11.** Vereinfachtes mechanistisches Schema der Photofixierung von Stickstoff durch sichtbares Licht. Die obere und untere Linie repräsentiert die Leitungs- bzw. Valenzbandkante des Halbleiterfilms.

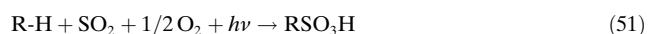
zeugt an Eisen- und Sauerstoffzentren ein reaktives Elektron-Loch-Paar. Das Loch oxidiert Ethanol direkt oder indirekt gemäß Gleichungen (48)–(50). Anschließend injiziert das Hydroxyethylradikal unter Oxidation zu Acetaldehyd ein Elektron in das Leitungsband, in Analogie zum Stromverstärkungseffekt (Abbildung 17). Wie schon erwähnt, sind nur solche Filme aktiv, die diesen photoelektrochemischen Effekt zeigen. Insgesamt führt dadurch die Absorption eines einzigen Lichtquants zur Erzeugung von zwei Elektronen, die für den ersten, entscheidenden Schritt der Stickstoff-Fixierung erforderlich sind: der protonengekoppelten Zweielektronenreduktion zu Diazen. Dieses Primärprodukt der  $\text{N}_2$ -Reduktion wurde in homogenen Modellsystemen der Nitrogenase nachgewiesen.<sup>[126,135]</sup> Für das hier vorliegende System ist es daher eine plausible Annahme. Disproportionierung des sehr kurzlebigen Diazens führt zu  $\text{N}_2$  und Hydrazin. Letzteres wird anschließend zu Ammoniak photoreduziert. In der abschließenden Oxidation von Ammoniak durch Spuren von Sauerstoff fungiert der Halbleiterfilm als thermisch wirksamer Katalysator.

Wie in Abbildung 20 gezeigt, kann statt Ethanol auch Huminsäure als Reduktionsmittel fungieren. Huminsäuren kommen in der Natur ubiquitär vor, und  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Phasen könnten durch oxidative Verwitterung von Ilmenit entstehen. Damit erscheint es möglich, dass in der Natur ähnliche

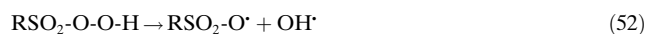
lichtgetriebene, nicht-enzymatische Stickstoff-Fixierungen ablaufen. Solaren photokatalytischen Prozessen an der Oberfläche halbleitender Mineralien sollte daher in umweltchemischen Forschungen mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden. Ein beeindruckendes Beispiel dazu ist die solare Stickstoffreduktion an rutilhaltigem Wüstensand.<sup>[136]</sup>

#### 7. C-H-Aktivierung

Die Aktivierung und Funktionalisierung von Alkanen ist eine der zentralen Herausforderungen der chemischen Forschung.<sup>[137]</sup> Der einzige industriell angewandte Prozess ist die Photosulfoxidation von flüssigen Alkanen durch Schwefeldioxid und Sauerstoff in Gegenwart von UV-Licht [Gl. (51)].

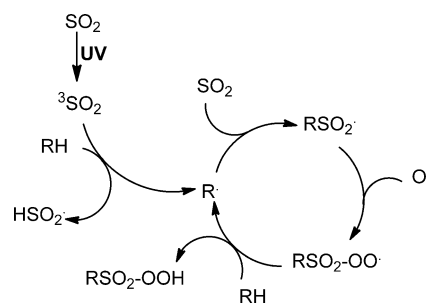


Im Falle von linearen  $\text{C}_{16-20}$ -Alkanen werden die resultierenden *n*-Alkansulfonsäuren als biologisch abbaubare Detergentien verwendet. Der Alkanaktivierungsschritt besteht aus einer H-Abstraktion vom Alkan durch triplettanregertes Schwefeldioxid. Anschließend Addition von  $\text{SO}_2$  an das Alkylradikal ergibt ein Alkylpersulfonylradikal. Dieses erzeugt durch eine H-Abstraktion aus dem Alkan ein neues Starterradikal und die Persulfonsäure (Schema 12). Deren Fragmentierung und eine neuerliche H-Abstraktion ergeben schließlich die Alkansulfonsäure und ein weiteres Alkylradikal [Gln. (52), (53)].<sup>[138]</sup>



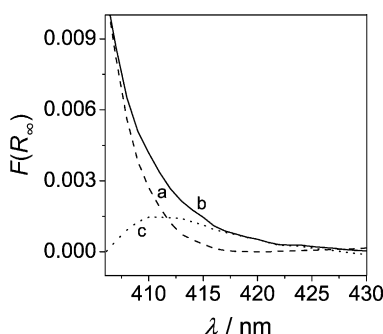
Insgesamt betrachtet, ist die Photosulfoxidierung eine photoinduzierte Radikalkettenreaktion. Entsprechend läuft die Produktbildung auch weiter, wenn die Belichtung unterbrochen wird. Im Falle der Photosulfoxidation von Adamantan in Gegenwart von Wasserstoffperoxid entsteht regioselektiv 1-Adamantansulfonsäure.

Da Hydroxyl- und Hydroperoxylradikale in Gegenwart von Sauerstoff an belichteten Halbleiteroberflächen gebildet werden [Gl. (18), (24)–(29)], könnten sie eventuell auch mit Alkanen ähnliche H-Abstraktionen eingehen. Um dies zu untersuchen, wurden Suspensionen diverser Titandioxide in



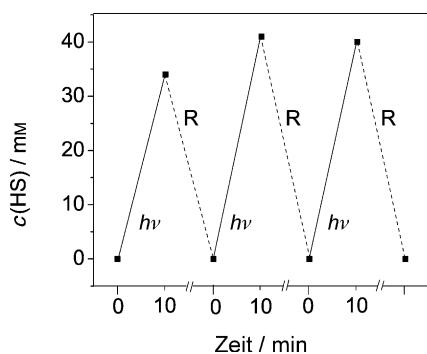
**Schema 12.** Elementarschritte der UV-induzierten Photosulfoxidation von Alkanen.

*n*-Heptan unter einer Atmosphäre von  $\text{SO}_2/\text{O}_2 = 1:1$  (v/v) mit sichtbarem Licht bestrahlt ( $\lambda \geq 400$  nm). Überraschenderweise wurde die Bildung von *n*-Heptansulfonsäure nicht nur für sichtbares Licht absorbierende, modifizierte Titandioxide, sondern auch für das unmodifizierte Oxid beobachtet. Dies deutete auf die Bildung eines CT-Komplexes zwischen  $\text{TiO}_2$  und einem der Substrate hin. Tatsächlich führt die Zugabe von Schwefeldioxid zu P25 zur Gelbfärbung der Oberfläche, wie auch im diffusen Reflexionsspektrum durch das Erscheinen einer breiten Absorptionsschulter bei 410–420 nm zu erkennen ist (Abbildung 24).



**Abbildung 24.** Diffuse Reflexionsspektren von unmodifiziertem P25 in a) Abwesenheit und b) Anwesenheit von  $\text{SO}_2$ . Die Kurve (c) entspricht dem Differenzspektrum von (b)–(a).

Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen stoppte die Produktbildung nach 6 h Belichtungszeit. Nach Abfiltrieren und Waschen des Photokatalysators mit Methanol wurde die Aktivität aber wieder hergestellt. Auch nach dreimaliger Wiederholung dieser Prozedur blieb die ursprüngliche Aktivität erhalten (Abbildung 25). Dieses Verhalten deutete auf

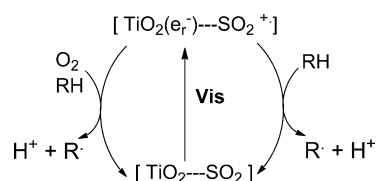


**Abbildung 25.** Sequentielle Photosulfoxidation von *n*-Heptan.  $\lambda_{\text{irr}} \geq 400$  nm. HS = *n*-Heptansulfonsäure, R = Regenerierung.

eine Reaktionsinhibierung durch starke Produktadsorption hin, welche durch Waschen mit Methanol rückgängig gemacht werden kann. Dem entspricht, dass eine Zugabe von *n*-Heptansulfonsäure vor Belichtungsbeginn die Reaktion inhibiert. Eine ähnliche Deaktivierung und Aktivierung wurde auch bei der UV-Photooxidation von Schwefeldioxid an Titandioxid in Gegenwart von gasförmigem *n*-Heptan festge-

stellt.<sup>[139]</sup> Die Bildung der Sulfonsäure war auch inhibiert, wenn geringe Mengen wie etwa 0.3 Vol.-% Wasser in der Suspension vorhanden waren. Der Grund dafür könnte sein, dass durch eine selektive Adsorption von Wasser die an der Heptanoxidation beteiligten Oberflächenzentren blockiert werden.

Wenn die Reaktion nach 2 h Belichtungszeit (die Produktkonzentration betrug zu diesem Zeitpunkt 15 mm) gestoppt und anschließend drei Tage im Dunkeln gerührt wurde, lief die Sulfoxidation weiter und führte zu einer *n*-Heptansulfonsäurekonzentration von 50 mm. War dagegen während der Dunkelphase der Radikalfänger Hydrochinon anwesend, fand keine Produktbildung statt. Die Befunde beweisen, dass diese neue Photosulfoxidation ebenfalls eine Radikalkettenreaktion ist. Allerdings läuft die Startreaktion bereits mit sichtbarem Licht ab, wogegen die schon bekannte Reaktion UV-Licht benötigt. Ein schematischer Mechanismus der Alkanaktivierung ist in Schema 13 zusammengefasst.



**Schema 13.** Vorgeschlagene Primärprozesse der von sichtbarem Licht induzierten Alkanaktivierung.

Vis-Anregung der CT-Komplexes erzeugt ein reaktives Leitungsbandelektron  $[\text{TiO}_2(e_r^-)]$  und ein adsorbiertes Schwefeldioxidradikalkation. Reduktion von Sauerstoff durch  $\text{TiO}_2(e_r^-)$  ergibt Superoxid, während das Alkan vom Radikalkation unter Deprotonierung zu einem Alkylradikal oxidiert wird. Für diesen wichtigsten Reaktionsschritt ist ein Reduktionspotential von etwa 1.8 V erforderlich. Superoxid kann über schon diskutierte Reaktionsschritte [siehe Gl. (24)–(29)] OH- und Hydroperoxylradikale bilden, welche über H-Abstraktion ebenfalls Alkylradikale erzeugen. Die auf diesen Wegen erhaltenen Alkylradikale starten dann die Kettenreaktion, wie oben für die stöchiometrische UV-Sulfoxidation diskutiert [Schema 12, Gl. (52), (53)]. Im Einklang mit diesem Mechanismus wird die Reaktion bereits durch 10 Vol.-% 2-Propanol vollständig inhibiert, da dieses viel schneller als das Alkan oxidiert wird und außerdem ein effizienter Fänger für OH-Radikale ist.

Die allgemeine Anwendbarkeit dieser halbleiterkatalysierten C-H-Aktivierung wird durch Photosulfoxidation von Cyclohexan und Adamantan illustriert. Da letzteres eine Festsubstanz ist, wurde Eisessig als Lösungsmittel verwendet. Insgesamt kann diese von sichtbarem Licht induzierte C-H-Aktivierung als Halbleiterphotokatalyse Typ B klassifiziert werden. Sie erweitert das Zwei-Substrat-Schema [Gl. (17)]<sup>[20]</sup> auf das Drei-Substrat-Schema  $A + B + C = D$ .

## 8. C-C- und C-N-Kupplungen

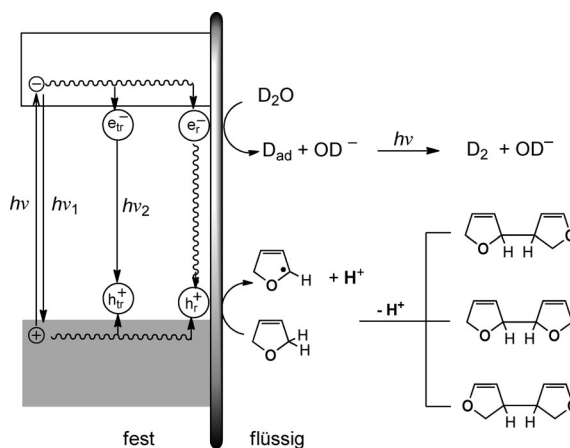
Nach frühen Arbeiten von Bard et al. zur  $\text{TiO}_2$ -katalysierten Photo-Kolbe-Reaktion,<sup>[140]</sup> erschienen viele Arbeiten über photokatalytische organische Reaktionen in Gegenwart kolloidaler oder suspendierter Halbleiterteilchen. Diese beinhalten *cis-trans*-Isomerisierungen,<sup>[69b,141]</sup> Valenzisomerisierungen,<sup>[142]</sup> Substitutions- und Cycloadditionsreaktionen,<sup>[72,143]</sup> Oxidationen<sup>[144]</sup> und Reduktionen.<sup>[145]</sup> Im Allgemeinen war dabei UV-Anregung essentiell, und in allen Fällen entstanden bereits bekannte Verbindungen. Diese wurden nicht isoliert, sondern lediglich durch spektroskopische Methoden identifiziert. Ein Grund dafür ist, unter anderem, dass die Photokorrosion des Halbleiters oft eine Anwendung in der präparativen Chemie verhindert. Dies gilt speziell für kolloidale Halbleiter, die für präparative Zwecke zu photolabil sind.<sup>[65,146]</sup> Ihre pseudo-homogene Natur würde allerdings klassische mechanistische Untersuchungen ermöglichen.

Die Struktur der meisten Produkte kann innerhalb des mechanistischen Schemas der Halbleiterphotokatalyse Typ A verstanden werden. Im Allgemeinen ist das organische Substrat am oxidativen Teilschritt beteiligt. Dies bedeutet, dass die Reaktivität des primär gebildeten Radikalkations die Art der Produkte bestimmt. Typische Reaktionen von Radikalkationen sind Deprotonierung, Bindungsspaltung und Elektronentransfer.<sup>[147]</sup> Radikalkationen können neben einer Deprotonierung auch über Spaltung von C-C-, C-H- und anderen Bindungen in Radikale überführt werden.

Alle oben erwähnten Reaktionen führen weder zu bis dahin unbekannten Produkten noch zu neuen Aspekten für die organische Synthese. Im Unterschied dazu ermöglichen die in den folgenden zwei Abschnitten behandelten Umsetzungen die präparative Synthese neuer Verbindungen im Gramm-Maßstab. Der Hauptteil gehört zu Additionen und damit zu atomökonomischen Reaktionen. Sie zeigen, dass die Photokatalyse an Halbleiteroberflächen eine wertvolle neue Methode der präparativen Chemie sein kann. In einigen Übersichtsartikeln zur organischen Photochemie wurden auch halbleiterkatalysierte Reaktionen erwähnt.<sup>[4b,9c,148]</sup>

### 8.1. C-C-Kupplung durch Halbleiterphotokatalyse Typ A

Belichtung einer Suspension von ZnS oder platinisiertem CdS (Pt/CdS) in wässrigem 2,5-Dihydrofuran (2,5-DHF) mit UV- oder Vis-Licht erzeugte einige Liter Wasserstoff und Gramm-Mengen bis dahin unbekannter Dehydrodimere in Ausbeuten von 60 % (Schema 14).<sup>[4c,146a,149]</sup> Wird die Umsetzung in  $\text{D}_2\text{O}$  durchgeführt, enthält die Gasphase 90 %  $\text{D}_2$ . In Abwesenheit von Wasser findet keine Reaktion statt. Kolloidales Zink- und Cadmiumsulfid und hochreine Einkristalle photokatalysieren die Reaktion nicht. Struktur und statistisches Verhältnis der drei regioisomeren Produkte deuten auf eine C-C-Kupplung über intermediäre Dihydrofurylradikale hin. Die Bildung von Wasserstoff und der Dehydrodimere kann im Rahmen einer Halbleiterphotokatalyse Typ A erklärt werden (Schemata 1 und 14). Dabei wird im reduktiven Teilschritt Wasser zu Wasserstoff reduziert [Gl. (54)], wäh-



**Schema 14.** Anaerobe Photodehydrodimerisierung von 2,5-Dihydrofuran ( $2e^-/2h^+$ -Prozess). Die Bandkanten liegen bei  $-1.8\text{ V}/+1.8\text{ V}$  und  $-0.9\text{ V}/+1.5\text{ V}$  für ZnS bzw. CdS.

rend der oxidative Teil aus der Oxidation von 2,5-DHF zum Dihydrofurylradikal und einem Proton besteht [Gl. (55)].



3-Hydroxytetrahydrofuran, das Additionsprodukt von Wasser an ein potentielles 2,5-Dihydrofuranradikalkation konnte nicht nachgewiesen werden. Entsprechend dem Reaktionsschema wird Wasser, obwohl es reduziert wird, nicht verbraucht. Denn es wird gemäß der Summe der Gleichungen (54) und (55) wieder zurückgebildet. Dementsprechend konnte selbst nach der Produktion von zwei Litern Wasserstoff keine Abnahme der Wasserkonzentration gemessen werden. Die Gesamtreaktion kann daher gemäß Gleichung (56) formuliert werden.



Im Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus ändert sich die Isotopenzusammensetzung der Gasphase, wenn die Reaktion in  $\text{D}_2\text{O}/2,5\text{-DHF}$  durchgeführt wird. Nach der Entwicklung von 1 L Wasserstoff fällt der Anteil an  $\text{D}_2$  von 90 % auf 40 % und die Summe von HD und  $\text{H}_2$  steigt von 10 % auf 60 %.

Aus obigen Ergebnissen folgt, dass die Bildung von  $\text{D}_2$  aus  $\text{D}_2\text{O}$  in sogenannten „sacrifiziellen“ Systemen ein notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium für eine „permanente“ Wasserreduktion ist. Dies ist vor allem für das Gebiet der photochemischen Wasserspaltung von grundlegender Bedeutung, denn der Verbrauch von Wasser ist, unseres Wissens, in keinem der sehr vielen „sacrifiziellen“ Systeme jemals gemessen worden. Typische Beispiele für in solchen Systemen verwendete Reduktionsmittel sind primäre und sekundäre Alkohole, die gemäß Gleichung (57) ebenfalls für die Wasserregeneration nötigen Protonen liefern. Das entstandene  $\text{R}_2\text{COH}$ -Radikal ist stark reduzierend und kann ein Elektron in das Leitungsband injizieren (siehe Abschnitt 3).



Als Summenreaktion ergibt sich eine Dehydrierung des Alkohols.



Da die Dehydrodimere von 2,5-DHF bis dahin nicht bekannt waren, ist diese Reaktion das erste Beispiel für die Synthese einer neuen Verbindung durch Halbleiterphotokatalyse. Analoge Produkte wurden auch aus 3,4-Dihydropyran (3,4-DHP), 3-Methyl-2,3-dihydropyran (3-MeDHP) und Cyclohexen in Ausbeuten von 30–60% isoliert. Der gesättigte Ether Tetrahydrofuran wird ebenfalls dehydromerisiert, während 1,4-Dioxan nicht reagiert. In situ hergestelltes Zinksulfid photokatalysiert die gleichen Reaktionen, besitzt aber eine andere Chemoselektivität, da es auch 1,4-Dioxan dehydromerisiert.<sup>[150]</sup>

In detaillierten mechanistischen Untersuchungen wurden Substratadsorption, Emissionslöschung, Inhibierung und kinetische Untersuchungen für die ZnS-katalysierte Photohydromerisierung von 2,5-DHF durchgeführt. Eine Auftragung der Menge an adsorbiertem 2,5-DHF ( $n_{eq}$ ) gegen die in Lösung verbliebene Restkonzentration ergibt zwei Sättigungsplateaus bei  $n_{eq(max)}$  von  $2.8 \times 10^{-3}$  und  $65 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ . Das erste Plateau entspricht der Bildung einer gemischten Solvens-Substrat-Monolage, das zweite einer Multischichten-Adsorption. Unter der Annahme, dass die Bildung der Monolage durch Konkurrenzadsorption zwischen Wasser und 2,5-DHF beschrieben werden kann, lassen sich die Daten im Rahmen des Hiemenz-Modells analysieren.<sup>[151]</sup> Daraus ergibt sich für ein adsorbiertes 2,5-DHF-Molekül eine mittlere Fläche von  $10.2 \text{ \AA}^2$ . Dieser Wert entspricht gut der Fläche von  $9.1 \text{ \AA}^2$ , die für ein senkrecht zur Oberfläche adsorbiertes Molekül berechnet wird. Aus der Dichte von Zinkzentren in kubischem ZnS ( $11.4 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ )<sup>[152]</sup> und der spezifischen Oberfläche ( $100\text{--}170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) lässt sich die Oberflächenkonzentration von 2,5-DHF in der gesättigten Monolage zu  $(1\text{--}2) \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$  erhalten. Dies stimmt gut mit dem experimentellen Wert überein und bedeutet daher, dass an jedem Zinkzentrum ein Molekül des Ethers adsorbiert ist. Die eher kleine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Tiefeldverschiebung des  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Atoms von  $\delta = 1.5 \text{ ppm}$  deutet darauf hin, dass der Ethersauerstoff nicht direkt an Zink, sondern indirekt über Wasserstoffbrücken an koordiniertes Wasser gebunden ist.

Um festzustellen, ob die emittierenden ( $e_{tr}^-$ ,  $h_{tr}^+$ ) und reagierenden ( $e_r^-$ ,  $h_r^+$ ) Elektron-Loch-Paare identisch sind, wurden Emissionslöschung und Reaktionsinhibierung untersucht. Zugabe von Zink- oder Cadmiumsulfat hat auf die zwei Emissionsbanden einer wässrigen Zinksulfidsuspension bei 366 nm und 430 nm keinen signifikanten Einfluss. Dagegen wird die Reaktion aber stark inhibiert. Dies beweist, dass emittierende und reagierende Oberflächenzentren nicht identisch sind. Eine Stern-Volmer-Auftragung der reduzierten Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der anfänglichen Inhibitorkonzentration ergibt nur dann eine Gerade, wenn die Konzentration der adsorbierten Ionen ( $n_{eq}$ ) eingesetzt wird (Abbildung 26). Aus den beiden Steigungen ergeben sich Stern-Volmer-Konstanten für  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  von  $13 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $50 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Kupfer(II)-Ionen haben nur einen sehr schwachen Effekt. Die Inhibierung durch  $\text{Cd}^{2+}$

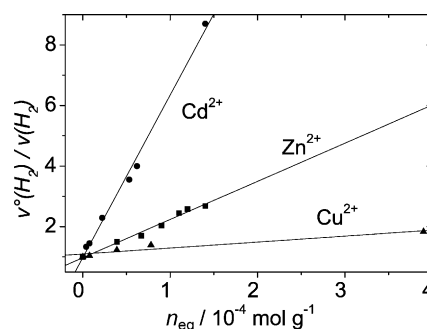


Abbildung 26. Stern-Volmer-Diagramm für die ZnS-photokatalysierte Dehydromerisierung von 2,5-DHF.

verläuft über einen konkurrierenden IFET [Gl. (58)], da sogar bei der sehr kleinen Konzentration von  $3.9 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$  die Bildung von elementarem Cadmium nachgewiesen werden kann. Dies unterscheidet sich stark von der Inhibierung durch Zinkionen, wobei das erwartete elementare Zink<sup>[153]</sup> selbst bei der hohen Zinkkonzentration von  $0.8 \text{ mol g}^{-1}$  nicht nachgewiesen werden konnte. Vermutlich verhindern die Zinkionen die Bildung des reaktiven Elektron-Loch-Paars oder sie beschleunigen sehr effizient seine strahlungslose Rekombination (Schema 1).



Inhibierungsstudien mit weiteren Metallionen ergeben, dass  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  bis zu einer Konzentration von  $0.7 \times 10^{-3} \text{ M}$  die Reaktion beschleunigen, aber oberhalb von  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ) und  $6 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ) inhibieren. Bei einer gegebenen Oberflächenkonzentration ( $n_{eq} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ ) gibt es keinen einfachen Zusammenhang zwischen Inhibierung und Reduktionspotential des Metallions. Allerdings steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der elektrochemischen Stromaustauschdichte der entsprechenden Metallelektrode.<sup>[154]</sup> Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass die Reduktion von Wasser an der  $\text{ZnS}/\text{M}_{ad}^{2+}$ -Oberfläche an kleinen, durch Photoreduktion entstandenen Metallinseln stattfindet.

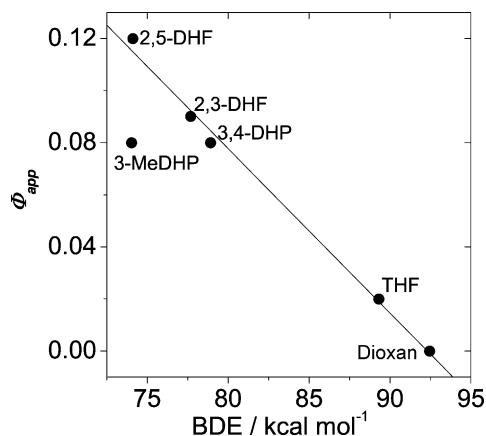
Obige Experimente deuten darauf hin, dass die an der Halbleiteroberfläche stattfindenden Primärprozesse wie in Schema 14 dargestellt ablaufen. Das durch Lichtabsorption erzeugte Elektron-Loch-Paar einer Lebensdauer im Bereich von 0.1–20 ns rekombiniert strahlend oder nichtstrahlend und wird an emittierenden ( $e_{tr}^-$ ,  $h_{tr}^+$ ) und reagierenden Oberflächenzentren ( $e_r^-$ ,  $h_r^+$ ) eingefangen. Erstere können anhand ihrer Lichtemission bei 440 nm beobachtet werden, während die Existenz der zweiten nur indirekt über die Inhibierungsversuche angedeutet wird. Die Reduktion von Wasser geschieht mit großer Wahrscheinlichkeit an Zinkmetallnanoteilchen, die durch Photoreduktion von oberflächlichem ZnS entstanden sind. Für die Bildung des 2,5-Dihydrofurylradikals in der oxidativen IFET-Reaktion kommen vor allem drei Reaktionspfade in Frage. Erstens, H-Abstraktion durch ein Schwefelradikal. Obwohl solche Radikale an ZnS nachgewiesen wurden, ist diese Möglichkeit sehr unwahrscheinlich, denn THF wird von ZnS photodehydromerisiert, obwohl es in Lösung mit Schwefelradikalen keine H-Ab-

straktion eingeht.<sup>[155]</sup> Zweitens, eine stufenweise Bildung über ein primäres Radikalkation und anschließende Deprotonierung. Und drittens, ein dissoziativer IFET, in dem Elektronentransfer und Deprotonierung konzertiert ablaufen (Schema 14). Alle experimentellen Ergebnisse sprechen für diesen konzertierten Reaktionspfad.

Nimmt man für das reaktive Loch ein Reduktionspotential im Bereich von 1.6–2.0 V und 2.6 V für die Oxidation von 2,5-DHF an, ergibt sich, dass die Oxidation zum Radikalkation, also der zweite mögliche Reaktionspfad, um mindestens 0.6 eV endergonisch ist. Im Einklang damit gibt es auch keinen einfachen Zusammenhang zwischen scheinbaren Produktquantenausbeuten und Reduktionspotentialen der verschiedenen ungesättigten Ether. Andererseits führt eine analoge Abschätzung für den konzertierten Reaktionspfad [Gl. (59)] zum Ergebnis, dass dieser Weg um mindestens 0.9 eV exergonisch ist.



Da die Triebkraft dieser Reaktion die Differenz zwischen der freien C-H-Bindungsdissoziationsenergie (BDE) und dem Potential der Normalwasserstoffelektrode ist, sollte beim Vergleich der relativen Produktquantenausbeuten verschiedener Substrate die BDE entscheidend sein. In Abbildung 27 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt.<sup>[146a]</sup> Der erwartete Anstieg mit fallender BDE ist eine weitere Bestätigung für den dissoziativen IFET vom organischen Substrat zum reaktiven Loch. Die Abweichung von 3-MeDHP rührt vermutlich von einer sterischen Hinderung der C-C-Kupplung durch die zum Radikalzentrum benachbarte Methylgruppe.



**Abbildung 27.** Abhängigkeit der scheinbaren Produktquantenausbeute von der berechneten Bindungsdissoziationsenergie der allylischen C-H-Bindung einiger ungesättigter Ether und Cycloolefine sowie der  $\alpha$ -CH-Bindung in Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan.

Die im oxidativen IFET gebildeten Allylradikale können disproportionieren, an Doppelbindungen addieren, Redoxreaktionen eingehen und dimerisieren, wie aus der Chemie in homogener Lösung gut bekannt ist. Eine komplette Materialbilanz im Falle der Dehydrodimerisierung von 2,5-DHF ergab aber überraschenderweise, dass der letztere Reakti-

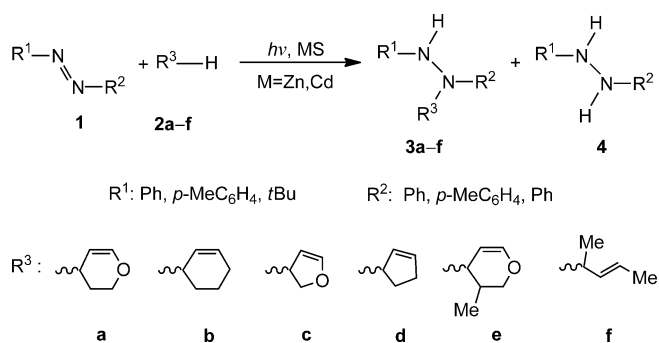
onsweg zu etwa 90 % beschriftet wird. Diese unerwartet hohe Chemoselektivität spricht dafür, dass die C-C-Kupplung nicht in der homogenen Lösung, sondern in der H<sub>2</sub>O/2,5-DHF-Grenzschicht stattfindet. Im Einklang damit nimmt die Anfangsgeschwindigkeit quadratisch mit der Konzentration von adsorbiertem 2,5-DHF zu. Eine derartige Abhängigkeit ist für heterogen-katalytische Dimerisierungen zu leicht desorbierbaren Produkten nach einem modifizierten Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus charakteristisch.<sup>[156]</sup> Für eine C-C-Kupplung innerhalb der H<sub>2</sub>O/2,5-DHF-Grenzschicht sprechen auch Konkurrenzexperimente zwischen 2,5-DHF und Tetrahydrofuran. Obwohl der ungesättigte Ether nur zehnmal schneller reagiert als der gesättigte, können bei Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an THF keine Kreuzprodukte nachgewiesen werden. Dies gelingt erst bei einem 500-fachen Überschuss.

Zusammenfassend kann man schließen, dass Wasserstoffentwicklung und C-C-Kupplung über die konsekutive Absorption von zwei Photonen verlaufen ( $2\text{e}^-/2\text{h}^+$ -Prozess). Damit taucht die Frage auf, warum die C-C-Homokupplung zwischen zwei gleichen Radikalen (Schema 14) gegenüber einer C-H-Heterokupplung mit einem adsorbierten Wasserstoffatom unter Rückbildung von 2,5-DHF so stark bevorzugt ist (in Gegenwart von D<sub>2</sub>O konnte keine Inkorporation von Deuterium in 2,5-DHF festgestellt werden). Eine Möglichkeit ist, dass das zunächst gebildete Elektron kein adsorbiertes Wasserstoffatom erzeugt, sondern in einem metallischen Zinkzentrum gespeichert wird und die Wasserreduktion erst nach Bildung des zweiten Elektrons in einem Zweielektrorenschritt abläuft. Aber auch eine hohe kinetische Barriere könnte für das Ausbleiben der C-H-Kupplung verantwortlich sein. Es schien daher untersuchenswert, Wasser durch einen Akzeptor zu ersetzen, der ein stabileres Einelektronenreduktionsprodukt bilden würde, um auf diesem Weg eine Heterokupplung mit dem Einelektronenoxidaionsprodukt zu erreichen. Die folgenden Abschnitte illustrieren, dass dieses Konzept zum Auffinden einer neuartigen Photoadditionsreaktion führte.

## 8.2. C-N-Kupplung durch Halbleiterphotokatalyse Typ B

Bei Zugabe von Azobenzol zu einer laufenden ZnS- oder Pt/CdS-katalysierten Photodehydrodimerisierung von 2,5-DHF wird die Wasserstoffentwicklung vollständig unterdrückt. Stattdessen werden das bis dahin unbekannte Allylhydrazin **3c**, ein lineares Additionsprodukt von 2,5-DHF an Azobenzol, sowie kleine Mengen von Hydrazobenzol (**4**) gebildet (Schema 15).<sup>[65, 146b, 157]</sup> Ist alles Azobenzol verbraucht und sind noch Spuren von 2,5-DHF vorhanden, beginnt die Wasserstoffentwicklung wieder. Mit CdS oder Kieselgel-gestütztem CdS (CdS-O-SiO<sub>2</sub>) als Photokatalysator kann mit sichtbarem Licht bestrahlt werden. Diese lineare Photoadditionsreaktion zeigt eine signifikante Lösungsmittelabhängigkeit. In wasserfreiem *n*-Hexan oder THF läuft sie nicht ab, aber nach Zugabe von Wasser oder Methanol ist sie genau so schnell wie in reinem Methanol.

Bei Verwendung von kolloidalem CdS wird keine Photoaddition, sondern eine starke Photokorrosion beobachtet.

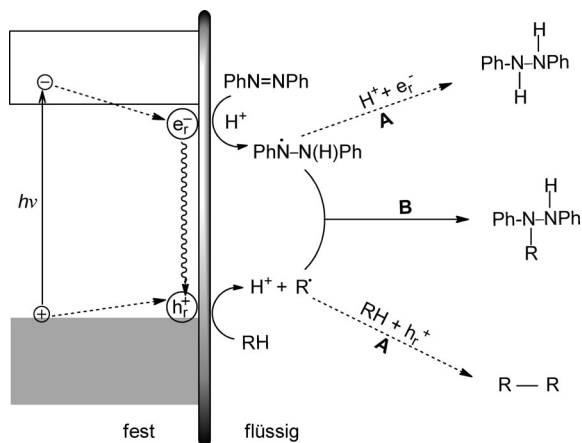


**Schema 15.** Lineare Addition cyclischer Allyl/Enolether und Olefine an 1,2-Diazene in Methanol.

Nach Addition der Olefine **2a–f** an die 1,2-Diazene **1** wurden die neuen Allylhydrazine **3a–f** im Gramm-Maßstab isoliert (Schema 15). Wegen ihrer schlechten Kristallisationseigenschaften liegen die Ausbeuten an isolierten Produkten nur im Bereich von 10–40 %, während sie laut HPLC-Analyse etwa zweimal größer sind.

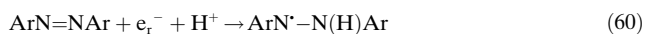
Sind entweder im 1,2-Diazene<sup>[158]</sup> oder im Olefin<sup>[159]</sup> elektronenziehende Substituenten vorhanden, wurde der gleiche Additionstyp auch beim Belichten einer homogenen Lösung in Abwesenheit eines Photokatalysators beobachtet. Allerdings sind diese Reaktionen nur von geringer präparativer Bedeutung. Überraschenderweise wurde in der Literatur nur sehr wenig über konventionelle chemische Synthesen von Allylhydrazinen berichtet.<sup>[160]</sup>

Aufgrund der Diskussion am Ende des vorhergehenden Abschnitts und der oben diskutierten experimentellen Ergebnisse wird der in Schema 16 zusammengefasste Reaktionsablauf vorgeschlagen. Da die Anwesenheit des Diazens

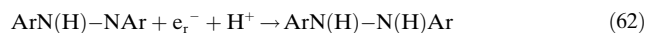
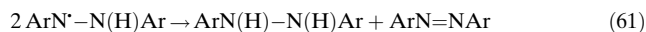


**Schema 16.** Vereinfachtes mechanistisches Schema der Addition cyclischer ungesättigter Ether oder Olefine an 1,2-Diazene.

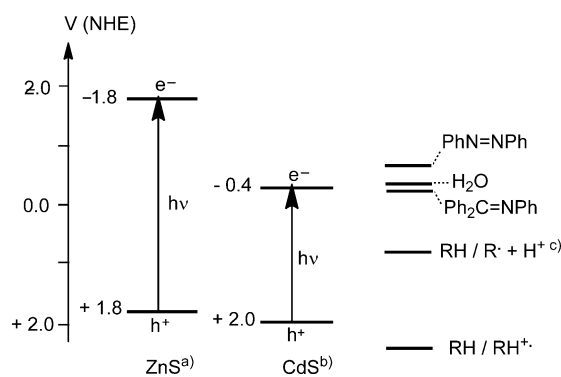
die Wasserstoffentwicklung vollständig inhibiert und die Reaktion nur in protischen Lösungsmitteln abläuft, wird der reduktive IFET als protonengekoppelte Reduktion des Diazens zu einem Hydrazyradikal formuliert [Gl. (60)].



Der oxidative IFET sollte wie in der Photodehydrodimerisierung ablaufen. Die Heterokupplung der Hydrazy- und Allylradikale führt zum Allylradikal (Schema 16, Pfad B). Die Bildung des Additionsprodukts erweist sich hiermit als ein  $1\text{e}^-/1\text{h}^+$ -Prozess, während die Nebenprodukte über einen  $2\text{e}^-/2\text{h}^+$ -Prozess entstehen, unabhängig davon, ob das Hydrazobenzolderivat **4** in einer nachfolgenden Disproportionierung oder Reduktion des Hydrazyradikals entsteht [Gl. (60) und (61)].



Die energetischen Beziehungen zwischen Bandlagen und Reduktionspotentialen sind Abbildung 28 veranschaulicht. Die Bildung des Hydrazobenzolprodukts ist stark bevorzugt, wenn platinisiertes Zink- oder Cadmiumsulfid eingesetzt wird. Es ist bekannt, dass die Metallisierung von Halbleitern Mehrelektronenprozesse begünstigt.<sup>[161]</sup>

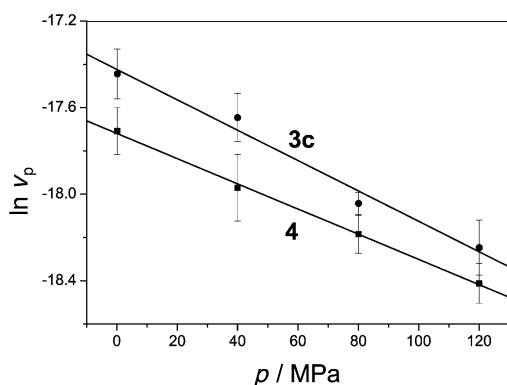


**Abbildung 28.** Bandkanten der Metallsulfide und Reduktionspotentiale der Substrate. a) Einkristall, b) selbst hergestelltes CdS-Pulver, c) RH = 2,5-DHF.

Adsorptionsexperimente mit 2,5-DHF in Methanol ergaben eine maximale Oberflächenkonzentration von  $0.4 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ . Vergleicht man diesen Wert mit der für kubisches CdS berechneten maximalen Oberflächenkonzentration von  $1.54 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$  Cadmiumionen,<sup>[162]</sup> ergibt sich ebenfalls, dass jedes vierte Cadmiumzentrum von 2,5-DHF besetzt ist, im Einklang mit einer parallelen Adsorption. Die maximale Oberflächenkonzentration ( $n_{\text{eq(max)}}$ ) von Azobenzol ist mit  $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  etwa zwei Größenordnungen kleiner, aber die dazugehörige Adsorptionskonstante ist deutlich höher als im Fall von 2,5-DHF. Schätzungsweise ist jedes hundertertzwanzigste Cadmiumzentrum von einem Azobenzolmolekül belegt, entsprechend einer sehr geringen Oberflächenbelegung von nur 0.7 %. Dies deutet an, dass an der polaren CdS-Oberfläche das polarere Methanol ( $\mu = 1.7 \text{ D}$ ) erfolgreich mit dem weniger polaren *trans*-Azobenzol ( $\mu_{\text{trans}} \approx 0 \text{ D}$ ) konkurriert. Für die Adsorption von Azobenzol ist vermutlich die Wechselwirkung zwischen einem sauren Brønsted-Zentrum der Oberfläche und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff verantwortlich.<sup>[157]</sup>

Scheinbare Quantenausbeuten der Allylhydrazinbildung ( $\Phi_{\text{app}}$ ) wurden bei 366 nm gemessen, um eine potentielle Lichtabsorption durch Azobenzol möglichst klein zu halten. Im System CdS/Olefin/1,2-Diphenyldiazen/MeOH steigt  $\Phi_{\text{app}}$  von 0.02 (2,5-DHF) über 0.03 (Cyclohexen) und 0.04 (3,4-DHP) auf 0.05 (2,3-DHF). Wie schon in der Photo-dehydridimerisierung gibt es auch hier mit den Reduktionspotentialen der Olefine keine einfache Beziehung.

Die postulierte C-N-Heterokupplung erfordert die Diffusion der beiden Radikale entweder in freier Lösung oder in der Solvens/Substrat-Oberflächenschicht. Für beide Fälle wird eine Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Viskosität erwartet. Um diese zu untersuchen, wurde die CdS-O-SiO<sub>2</sub>-katalysierte Photoaddition von 2,5-DHF an Azobenzol im Druckbereich von 0.1 bis 120 MPa untersucht.<sup>[157]</sup> Die Bildungsgeschwindigkeiten des Additions- und Reduktionsprodukts **3c** bzw. **4** ( $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ ) wurden mit steigendem Druck kleiner (Abbildung 29). Aus der Auftragung gemäß Abbildung 29 erhält man aus der



**Abbildung 29.** Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeiten ( $\nu_p$ ) von **3c** und **4** von steigendem Druck.

Steigung für die Aktivierungsvolumina ( $\Delta V^\ddagger$ ) der Bildung von **3c** und **4** Werte von  $+17.4 \pm 3.4$  bzw.  $+15.8 \pm 2.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Da allerdings mit steigendem Druck nicht nur die Viskosität, sondern auch die Dielektrizitätskonstante steigt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Änderung dieser Eigenschaft für die Reaktionsverlangsamung verantwortlich ist.<sup>[163]</sup> Um zwischen den beiden Möglichkeiten zu entscheiden, wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten in einer Reihe alkoholischer Lösungsmittel gemessen, in der sich Viskosität und Dielektrizitätskonstante in entgegengesetzter Richtung ändern. Während die Geschwindigkeiten wieder mit steigender Viskosität fallen, steigen sie mit steigender Dielektrizitätskonstante. Dies beweist, dass die steigende Lösungsmittelviskosität für die Verlangsamung der Reaktion verantwortlich ist.

Es ist unwahrscheinlich, dass das Aktivierungsvolumen mit der Adsorption der Substrate und Desorption der Produkte oder den IFET-Schritten verbunden ist.<sup>[164]</sup> Denn gewöhnlich hängen interfaciale Stoßgeschwindigkeiten von der molekularen Masse und nicht von Diffusionsgeschwindigkeiten ab.<sup>[165]</sup> Daher ist es am wahrscheinlichsten, dass das Aktivierungsvolumen für die Bildung von **3c** von der Diffu-

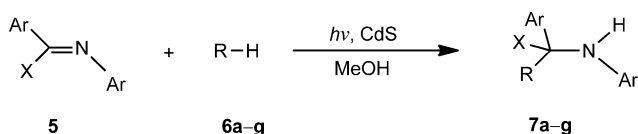
sionsgeschwindigkeit der Radikale oder dem C-N-Kuppelungsschritt abhängt. Letzteres kann ausgeschlossen werden, da eine Bindungsknüpfung zwischen neutralen Intermediaten in homogener Lösung im Allgemeinen ein negatives Aktivierungsvolumen besitzt.<sup>[166]</sup> Die einzige Ausnahme ist die Radikalrekombination im Terminierungsschritt von Polymerisationen.<sup>[167]</sup> Diese weist  $\Delta V^\ddagger$ -Werte zwischen 13 und  $25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  auf, die sich aus einem großen positiven Beitrag der Diffusion und dem kleinen, negativen Teil der radikalischen C-N-Kupplung zusammensetzen. Deswegen sollte auch das Aktivierungsvolumen im Falle von **3c** weniger vom C-N-Kupplungsschritt, sondern vor allem von der Diffusion der Radikale und damit vom Aktivierungsvolumen der Methanolviskosität bestimmt werden (siehe auch Abschnitt 8.3). Da letzteres aber mit  $+8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ <sup>[166d]</sup> deutlich kleiner ist, dürfte die Diffusion der Radikale nicht in homogener Lösung, sondern in der Solvens/Substrat-Oberflächenschicht stattfinden. Aufgrund ihrer höheren Viskosität sollte das Aktivierungsvolumen positiver werden. Im Einklang mit dieser Interpretation des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes sind die kleinen Aktivierungsenergien von  $2.8 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  (**3c**) und  $2.5 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  (**4**). Da für das Reduktionsprodukt **4** der gleiche Wert wie für das Additionsprodukt **3c** gefunden wird, ist für seine Bildung die eine Radikaldiffusion beeinflussende Disproportionierung [Gl. (61)] wahrscheinlicher als ein sekundärer Reduktionsschritt [Gl. (62)]. Aufgrund der im Vergleich zu **3c** etwas geringeren Druckabhängigkeit kann eine Beteiligung dieses Reaktionspfades allerdings nicht ausgeschlossen werden.

### 8.3. C-C-Kupplung durch Halbleiterphotokatalyse Typ B

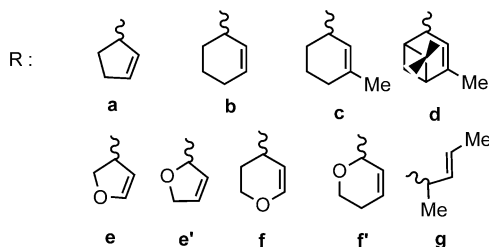
Gemäß dem für diesen Photokatalysertyp vorgeschlagenen Mechanismus sollten auch andere Substrate ähnliche Additionsreaktionen eingehen, wenn sie über Einelektronenoxidation und Reduktion intermediäre Radikale ergeben. Dies ist der Fall, wenn das 1,2-Diazen durch ein aromatisches Imin ersetzt wird.<sup>[20,84,107,157,168]</sup> Trisubstituierte Imine **5** ergeben die bis dahin unbekannten Homoallylamine **7a–g** in Ausbeuten von 30–75 % (Schema 17).

Wird statt des trisubstituierten ein disubstituiertes Imin (**8a–d**) verwendet, wird zusätzlich zum Homoallylamin (**9**) noch das Hydrodimer (**10**) des Imins gebildet, welches dem Dimerisierungsprodukt eines intermediären  $\alpha$ -Aminobenzylradikals entspricht (Schema 18). Der Befund, dass diese Hydrodimere nur mit den disubstituierten, aber nicht mit den trisubstituierten Iminen entstehen, entspricht der elektrochemischen Reduktion von Iminen. Auch in dieser werden Hydrodimere nur aus Aldiminen, aber nicht aus Ketiminen erhalten.<sup>[169]</sup> Dementsprechend kann die Bildung der Homoallylamine über eine C-C-Kupplung der intermediären Allyl- und  $\alpha$ -Aminodiphenylmethylradikale formuliert werden (Schema 19). Im Unterschied zu potenziellen thermischen Synthesen mithilfe metallorganischer Reagentien<sup>[170]</sup> ist die Reaktion regioselektiv und einfacher durchzuführen.

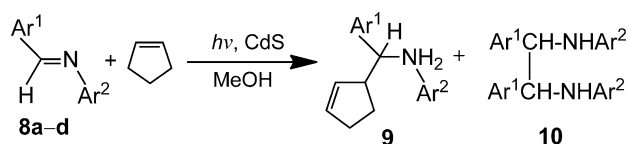
Wird die CdS-Oberfläche durch Umsetzung mit 3-Brompropyltrimethoxysilan alkyliert, ist das resultierende Pulver inaktiv. Allerdings ist es aktiv, wenn statt des Imins sein



X = Ar, CN, COOR



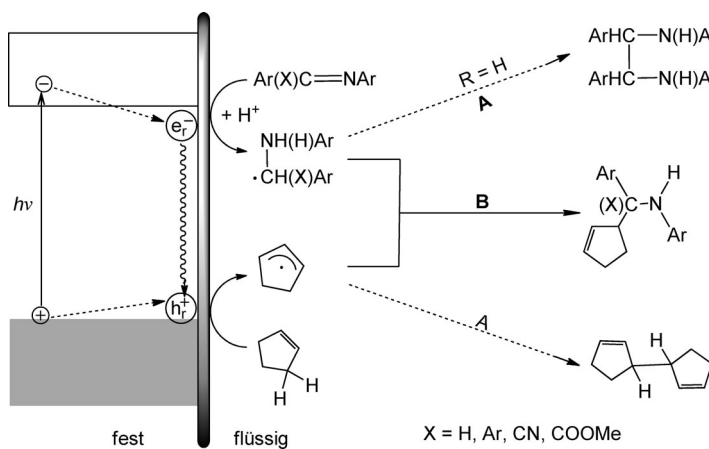
**Schema 17.** Lineare Addition cyclischer Allyl/Enolether und Olefine an trisubstituierte Imine. Iminhydrodimere **10** entstehen als Nebenprodukte (siehe Schema 18).



	a	b	c	d
Ar <sup>1</sup>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
Ar <sup>2</sup>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
9[a]	60	40	55	80
10[a]	20	10	40	--

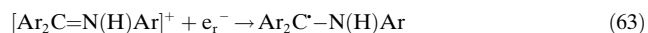
**Schema 18.** Lineare Addition von Cyclopenten an disubstituierte Imine.  
[a] Ausbeute des isolierten Produkts.

Iminiumsalz eingesetzt wird. Dies beweist, dass die OH- und SH-Oberflächengruppen das Imin protonieren, wodurch es



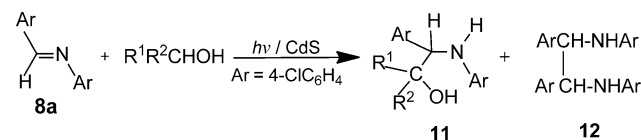
**Schema 19.** Vereinfachtes mechanistisches Schema der Addition von Cyclopenten an Imine.

leichter reduzierbar wird.<sup>[168c]</sup> Der reduktive IFET wird daher gemäß Gleichung (63) formuliert.



Wie für 2,5-DHF gefunden, verläuft auch die Adsorption des Imins **8a** über Bildung einer Mono- und Multilagen-schicht. Für die erstere erhält man eine Sättigungskonzentration von  $20 \times 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$ . Aus dem Hiemenz-Modell folgt daraus, dass nur 1–2 % der Oberfläche die Konkurrenz mit dem Lösungsmittel gewinnen, ähnlich zu den Ergebnissen mit Azobenzol. Nimmt man für adsorbiertes Methanol eine Fläche von  $8 \text{ \AA}^2$  an, ergibt sich, dass dieses im Vergleich zum Imin in der Methanol/Imin-Oberflächenschicht in etwa 500-fachem Überschuss vorhanden ist. Wie erwartet, adsorbiert der Alkohol viel stärker an der wasserhaltigen CdS-Oberfläche.<sup>[171]</sup> Daher wird plausibel, dass **8c** den Photostrom einer CdS-Elektrode nicht beeinflusst, während Methanol einen Stromverstärkungseffekt induziert.<sup>[172]</sup>

Kontrolllexperimente mit **8a** ergaben, dass in Abwesenheit eines Olefins ebenfalls Hydrodimere entstehen, allerdings mit einer um etwa 90 % kleineren Geschwindigkeit. Daher muss am oxidativen Teilschritt das Lösungsmittel beteiligt sein, da keine signifikante Photokorrosion von CdS auftritt. Dementsprechend erfolgt beim Belichten in verschiedenen Alkoholen die Bildung der Additionsprodukte **11a–e** und Hydrodimere **12a–e** in unterschiedlichen Geschwindigkeiten (Schema 20). Außer im Falle von Methanol



	a	b	c	d	e
R <sup>1</sup>	H	Me	Et	Pr	Me
R <sup>2</sup>	H	H	H	H	Me

**Schema 20.** Addition von Alkoholen an die Schiff-Base **8a**.

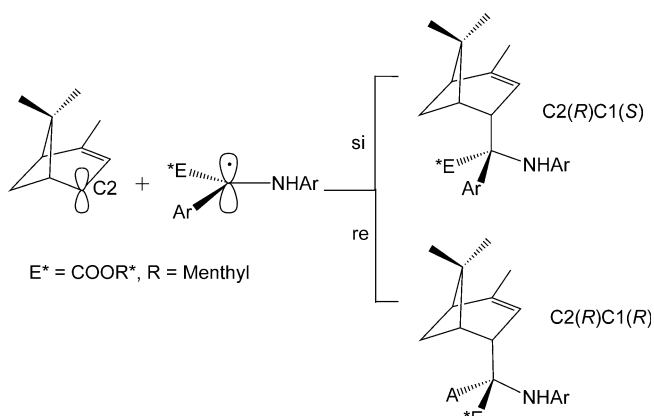
und 2-Propanol sind die Produkte racemische Mischungen diastereomerer Addukte. Sie wurden in niedrigen Ausbeuten (5–20 %) isoliert und enthielten oft Spuren des Zweielektronenreduktionsprodukts *N*-4-Chlorbenzyl-4-chloranilin. Das Hauptprodukt ist in allen Fällen das Hydrodimer **12**, das in Ausbeuten von 10 % (MeOH), 28 % (BuOH), 29 % (PrOH), 42 % (EtOH) und 60 % (*i*PrOH) isoliert wurde. Die Struktur von **11** beweist, dass in allen Fällen die  $\alpha$ -CH-Bindung des Alkohols an das Imin addiert wird, im Einklang mit der bevorzugten Bildung von  $\alpha$ -Hydroxyalkylradikalen. Diese Ergebnisse beweisen, dass der auch als Lösungsmittel fungierende Alkohol am oxidativen Teilschritt beteiligt ist. In Gegenwart eines Olefins tritt laut HPLC-Analyse selbst bei einem 500-fachen molaren Überschuss an Methanol kein Methanoladditionsprodukt auf. Dies illustriert eindrucksvoll die hohe

Chemoselektivität der Halbleiter/Lösung-Grenzschicht.

Erhöhung der Lichtintensität führt zu einem linearen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Oberhalb eines Wertes von etwa  $10^{18}$  Quanten/s tritt ein Sättigungseffekt auf. Dies entspricht den Befunden an anderen von Halbleiterpulvern katalysierten Photoreaktionen.<sup>[69]</sup> Erwähnenswert ist, dass das Produktverhältnis **9a:10a** = 0.9 von der Lichtintensität unabhängig ist. Dies deutet darauf hin, dass die Geschwindigkeiten der Dimerisierung des Aminobenzylradikals und seiner Addition an das Allylradikal in derselben Weise von der Konzentration der reaktiven Elektron-Loch-Paare abhängen.

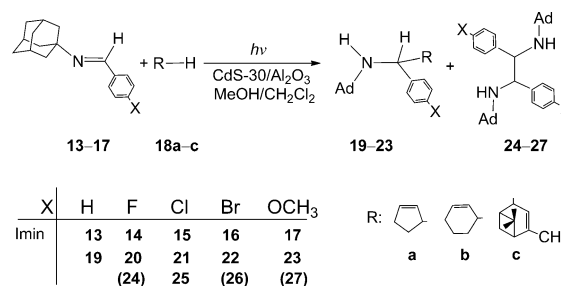
Bei Erhöhung der CdS-Konzentration steigt die Reaktion zunächst linear an und mündet bei  $3 \text{ g L}^{-1}$  in ein Plateau. Unerwarteterweise nimmt das Verhältnis von Additions- zu Hydrodimerisierungsprodukt (**9a:10a**) im selben Konzentrationsbereich von zwei nach eins ab. Da in derselben Richtung die Oberflächenkonzentration der beiden intermediären Radikale gleichmäßig abnimmt, sollten das Konzentrationsverhältnis und damit auch das Produktverhältnis gleich bleiben. Allerdings erwartet man, dass eine kleinere Radikalkonzentration die Geschwindigkeit von Nebenreaktionen erniedrigt und dadurch die Lebensdauer der Radikale erhöht. Dieser Effekt sollte die Hydrodimerisierung begünstigen, da sie als  $2e^-/2h^+$ -Prozess die Bildung eines zweiten Elektron-Loch-Paares während der Lebensdauer des zuerst erzeugten erfordert. Außerdem kann man annehmen, dass innerhalb eines reaktiven Elektron-Loch-Paares noch eine schwache Wechselwirkung vorhanden ist. Dadurch sollte der Ladungsabstand innerhalb eines Paares kleiner sein als zwischen benachbarten Paaren. Als Konsequenz hat dann die Homokupplung einen längeren Diffusionsweg als die Heterokupplung. Eine größere Lebensdauer der Radikale sollte daher die Diffusion und damit die Hydrodimerisierung begünstigen.

Um etwas über den stereochemischen Ablauf der radikalischen C-C-Kupplung zu erfahren, wurden in Additionsreaktion mit  $\alpha$ -Pinen chirale Imine eingesetzt (Schema 21). Der (+)-Menthylester ergibt nur das C2(R)C1(S)-Diastereomer, während mit dem (–)-Menthylester beide Isomere entstehen.<sup>[173]</sup>



**Schema 21.** Zur Diastereoselektivität der C-C-Kupplung.

Zur Untersuchung der Frage, inwieweit sterischer Druck am Iminstickstoffatom den Reaktionsablauf beeinflusst, wurde die Arylgruppe durch einen 1-Adamantylsubstituenten ersetzt. In diesen Reaktionen war  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gestütztes Cadmiumsulfid der Photokatalysator. Mit Cyclopenten, Cyclohexen und  $\alpha$ -Pinen und verschiedenen *N*-Adamantyliminen wurden die bis dahin unbekannten Homoallyladamantylamine in Ausbeuten von 21–85 % isoliert (Schema 22).<sup>[174]</sup> Ungesättigte Adamantylamine haben antibakterielle, antitumorische, antipyretische und entzündungshemmende Eigenschaften. Einige von ihnen werden als vielversprechende Kandidaten zu Behandlung von Alzheimer- und Parkinson-Krankheiten betrachtet.<sup>[175]</sup>

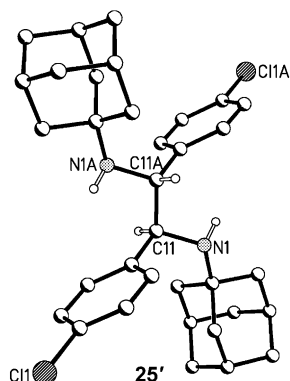
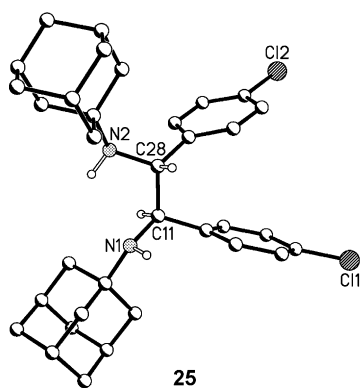


**Schema 22.** Lineare Addition cyclischer Olefine an *N*-Adamantylimine.

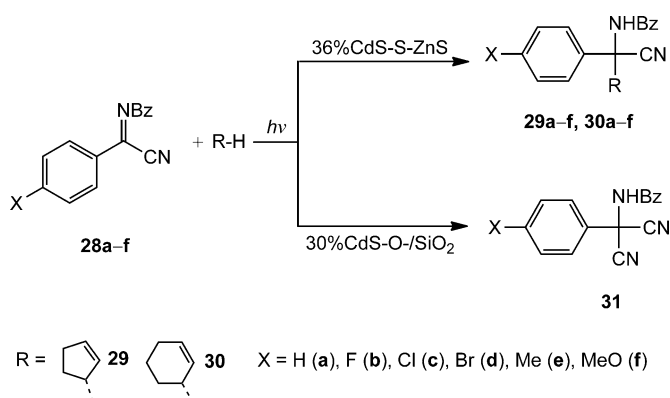
Während die Diastereoselektivität der C-C-Heterokupplung eher niedrig ist (Schema 19, Pfad B), ist die Homokupplung zweier  $\alpha$ -Aminobenzylradikale ein stereospezifischer Prozess (Schema 19, Pfad A), wie am Beispiel der Hydrodimerisierung von **15** gezeigt wird. Aus HPLC- und Röntgenstrukturanalyse folgt, dass in den Reaktionen mit Cyclopenten und  $\alpha$ -Pinen nur das Diastereomer **25** entsteht, während mit Cyclohexen nur **25'** gebildet wird (Abbildung 30). Überraschenderweise wird die stereochemische Differenzierung durch das nicht direkt an der C-C-Homokupplung beteiligte Olefin kontrolliert. Dies wird plausibel, denn die Radikale diffundieren in der Lösungsmittel/Substrat-Grenzschicht, in welcher das Olefin über Wasserstoffbrücken und OH- und SH-Oberflächengruppen gebunden ist. Daher kann während der Diffusion eine sterische Wechselwirkung mit dem Olefin eintreten. Das Olefin hat daher in der Gesamtreaktion eine duale Funktion. Es ist Substrat für die Addition und stereodirigierender Zuschauer in der Hydrodimerisierung.

In Arbeiten zur allgemeinen Anwendbarkeit der Olefin-Imin-Addition in der Synthese biologisch relevanter organischer Verbindungen wurde der *N*-Arylsubstituent im Imin **5** ( $X = \text{CN}$ ) durch eine *N*-Benzoylgruppe ersetzt, da diese leicht in eine Aminogruppe umgewandelt werden kann. Die resultierenden ungesättigten Aminosäuren könnten pharmazeutische Wirksamkeit aufweisen.<sup>[176]</sup> Überraschenderweise wurden in Gegenwart von CdS-O-SiO<sub>2</sub> die Additionen von Cyclopenten und Cyclohexen vollständig zugunsten einer neuen thermischen Transhydrocyanierung des Imines unterdrückt. Die dabei gebildeten, bis dahin unbekannten Malononitrile **31** ließen sich in Ausbeuten von 40–50 % isolieren (Schema 23). War dagegen CdS, ZnS oder 36 % CdS-S-ZnS als





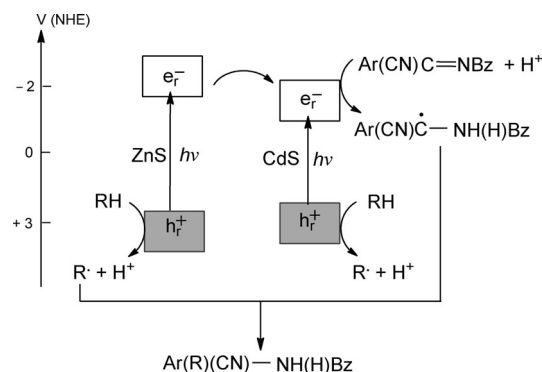
**Abbildung 30.** Molekülstrukturen der mit Imin **15** erhaltenen Diastereomere (nicht relevante Wasserstoffatome sind weggelassen).



**Schema 23.** Trägerkontrollierte Chemo Selektivität in der Addition von Olefinen an Imine.

Photokatalysator anwesend, wurde die Dunkelreaktion vollständig unterdrückt, und die gewünschten Additionsprodukte konnten in Ausbeuten von 65–85 % isoliert werden. Auch die Verbindungen **29** und **30** waren in der Literatur noch unbekannt. Während im Falle von 36 % CdS-S-ZnS die Reaktion von **28c** bereits nach 3 h vollendet war, war dies für selbst hergestelltes ZnS und CdS erst nach 29 h bzw. 19 h der Fall. Käuflich erworbene CdS und ZnS waren inaktiv.

Ein spekulativer Mechanismus der Radikalbildung ist im Schema 24 für die von 36 % CdS-S-ZnS katalysierte Additionsreaktion zusammengefasst. Dieser Photokatalysator in-



**Schema 24.** Verbesserte photoinduzierte Ladungstrennung durch ICET in 36 % CdS-S-ZnS. Anders als mit 5 % CdS-S-ZnS (Schema 7) wird das Licht nicht nur von ZnS, sondern auch von CdS absorbiert.

duziert eine sechsmal größere Reaktionsgeschwindigkeit als unmodifiziertes CdS. Gemäß zeitaufgelösten Messungen der Photospannung kann dieser gestützte Photokatalysator als eine photochemische Diode vom Typ (n-CdS)-S-(p-ZnS) aufgefasst werden.<sup>[168e]</sup> Die erhöhte Aktivität ist im Einklang mit einer Erhöhung der Ladungsträgerlebensdauer von 3  $\mu$ s (CdS) auf 4  $\mu$ s. Diese Erhöhung kann durch die Annahme eines ICET-Prozesses erklärt werden (Schema 24).

Wie schon diskutiert, ist die Triebkraft der IFET-Reaktionen nicht für die Reaktionsgeschwindigkeit der Additionsreaktionen verantwortlich. So unterscheiden sich die Pseudo-Geschwindigkeitskonstanten von **28c** und **28d** nicht, obwohl die *p*-Chlorphenylverbindung **28c** um 150 mV leichter reduzierbar ist als das *p*-Bromderivat **28d**. Um festzustellen, ob in der geschwindigkeitsbestimmenden Diffusion der Radikale auch ein gewisser Anteil der C-C-Bindungsbildung beteiligt ist (siehe Abschnitt 8.2), wurden die Additionsreaktionen von Cyclohexen und Cyclopenten an eine Reihe *p*-substituierter Imine im Rahmen der Hammett-Gleichung [Gl. (64)] analysiert. Darinnen ist  $\sigma$  für den Substitu-

$$\lg(k_X/k_H) = \sigma \rho \quad (64)$$

enten X in *p*-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> eine Konstante und  $k_X$ ,  $k_H$  sind die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten. Der Betrag von  $\rho$  ist für die betreffende Reaktion eine charakteristische Größe. Positive  $\rho$ -Werte bedeuten, dass elektronenziehende Substituenten X die Geschwindigkeit erhöhen.

Eine entsprechende Auftragung des linken Terms der Gleichung (64) gegen die  $\sigma$ -Werte ergibt einen linearen Zusammenhang. Nur das Fluorphenylimin **28b** folgt diesem Trend nicht. Die positiven  $\rho$ -Werte von 1.18 und 1.44 für Cyclopenten bzw. Cyclohexen sprechen für einen nukleophilen Angriff des Allylradikals am  $\alpha$ -Aminobenzylradikal.

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

Die einzigartigen Eigenschaften der Halbleiter/Lösungs-Grenzschicht bei der photochemischen Ladungstrennung ermöglichen es Mikrometeraggregaten nanometergroßer Halbleiterkristalle, als Photokatalysatoren für den inter-

facialen Elektronenaustausch mit gelösten Substraten zu fungieren. In der Regel sind die Primärprodukte Radikale, die in Sekundärreaktionen selektive Knüpfung chemischer Bindungen eingehen. Die hohe Reaktivität dieser heterogenen Systeme wird unter anderem durch die Fixierung molekularen Stickstoffs und die Funktionalisierung von Alkanen illustriert. Die photokatalytische Aktivität der Halbleiterpulver kann durch Stützung auf einem Isolator oder Halbleiter erhöht werden. Die dabei gebildeten chemischen Bindungen induzieren vermutlich einen interkristallinen Elektronentransfer, wodurch die unerwünschte Ladungsrekombination verlangsamt wird. Jüngste Arbeiten deuten darauf hin, dass derartige Hybridsysteme einen vielversprechenden Weg zur Erhöhung der Effizienz der photochemischen Ladungstrennung darstellen. Zur Lösung dieses grundlegenden Problems der chemischen Umwandlung von Sonnenenergie könnte in der Zukunft vor allem auch die Festkörperchemie einen entscheidenden Beitrag leisten.

Im Allgemeinen entstehen in einer halbleiterkatalysierten Reaktion ein reduziertes und ein oxidiertes Produkt (Halbleiterphotokatalyse Typ A), in vollständiger Analogie zur elektrochemischen Synthese. Ein Beispiel ist die anaerobe Dehydromerisierung ungesättigter Ether in wässriger Lösung unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff. Diese Reaktion ist eine Kombination von „sakrifizieller“ Wasserstoffproduktion und organischer Synthese. Sie zeigt, dass bei Verwendung von D<sub>2</sub>O die Bildung von D<sub>2</sub> kein Beweis für die Reduktion von Wasser ist, wie in der Literatur im Allgemeinen für „sakrifizielle“ Systeme angenommen wird. In einigen wenigen Fällen photokatalysiert der Halbleiter eine Additionsreaktion zwischen zwei oder drei Substraten zu einem einzigen Reaktionsprodukt (Halbleiterphotokatalyse Typ B). Dieser Reaktionstyp ist in der klassischen Elektrochemie nicht bekannt. Typische Beispiele sind die Addition von Olefinen oder ungesättigten Ethern an 1,2-Diazen oder Imine und die Einschiebung von Sauerstoff und Schwefeldioxid in die C-H-Bindung gesättigter Alkane.

Die präparativ wertvollen Additionsreaktionen sind einfach durchzuführen, und der heterogene Photokatalysator kann leicht von den Produkten abgetrennt werden. Diese atomökonomischen Reaktionen sind vielversprechende Beispiele für eine nachhaltige Chemie, da sie auch mit Sonnenlicht durchgeführt werden können und keinen Abfall produzieren. In beiden Reaktionstypen wirkt der Photokatalysator zumindest difunktionell. Er ermöglicht durch Adsorption in der Solvens/Festkörper-Grenzschicht eine optimale Anordnung der Substrate, und er katalysiert photoinduzierte Elektronenübertragungen mit den Substraten, oft mit einem Protonentransfer gekoppelt. Die resultierenden primären Redoxprodukte sind meist Radikale, die regio- und stereoselektive C-N- und C-C-Kupplungen zu stabilen Produkten eingehen. Formal gesehen ähneln diese Reaktionen der natürlichen Photosynthese, in welcher durch Lichtabsorption reduzierende und oxidierende Oberflächenzentren entstehen, die schließlich unter C-C-Kupplung organisches Material produzieren. Man kann erwarten, dass die interdisziplinäre Natur der Halbleiterphotokatalyse neue Entwicklungen auf

den Gebieten der chemischen Nutzung von Sonnenenergie und der Umweltchemie stimulieren wird.

Eingegangen am 13. Februar 2012

Online veröffentlicht am 5. Dezember 2012

- [1] V. Balzani, G. Bergamini, P. Ceroni, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2456–2469.
- [2] a) H. Gerischer, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **1961**, 1, 139–232; b) S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4667–4675; c) A. Fujishima, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 1148–1150; d) A. Fujishima, K. Kohayakawa, K. Honda, *J. Electrochem. Soc.* **1975**, 122, 1487–1489; e) R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; f) S. J. Anz, A. M. Fajardo, W. J. Royea, N. S. Lewis, *Charact. Mater.* **2003**, 1, 605–636.
- [3] a) A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 2291–2293; b) D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie, L. Spanhel, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 709–711; c) D. Duonghong, E. Borgarello, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4685–4690.
- [4] a) S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1484–1488; b) M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 341–357; c) J. Bücheler, N. Zeug, H. Kisch, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 792–793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 783–784; d) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69–96; e) D. Meissner, R. Memming, B. Kastenning, D. Bahnemann, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 127, 419–423; f) P. Pichat, J. M. Herrmann, J. Disdier, M. N. Mozzanega, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 3122–3126; g) J. M. Herrmann, J. Disdier, M. N. Mozzanega, P. Pichat, *J. Catal.* **1979**, 60, 369–377.
- [5] W. Ostwald, *Die Mühle des Lebens*, T. Thomas, Leipzig, **1911**.
- [6] a) A. Fujishima, T. N. Rao, *Pure. Appl. Chem.* **1998**, 70, 2177–2187; b) P. Pichat, *Appl. Catal. B* **2010**, 99, 428–434.
- [7] a) G. Ciamician, *Science* **1912**, 36, 385–394; b) A. Albini, M. Fagnoni, *ChemSusChem* **2008**, 1, 63–66.
- [8] Das auf die Erdoberfläche auftreffende Sonnenlicht besteht aus etwa 3 % UV-, 45 % Vis- und 52 % IR-Anteil.
- [9] a) P. Esser, B. Pohlmann, H.-D. Scharf, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2093–2108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2009–2023; b) G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano, *Chem. Commun.* **2007**, 3425–3437; c) M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albini, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2725–2756; d) S. Protti, M. Fagnoni, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, 8, 1499–1516.
- [10] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.* **1977**, 1, 449–451.
- [11] a) T. Daimon, T. Hirakawa, M. Kitazawa, J. Suetake, Y. Nosaka, *Appl. Catal. A* **2008**, 340, 169–175; b) K. Naito, T. Tachikawa, S.-C. Cui, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16430–16431; c) A. Jańczyk, E. Krakowska, G. Stochel, W. Macyk, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15574–15575.
- [12] M. X. Tan, P. E. Laibinis, S. T. Nguyen, J. M. Kesselman, C. E. Stanton, N. S. Lewis, *Progr. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 21–144.
- [13] M. D. Ward, J. R. White, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 27–31.
- [14] K. L. Hardee, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 215–224.
- [15] M. Long, W. Cai, H. Kisch, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 548–554.
- [16] M. F. Finlayson, B. L. Wheeler, N. Kakuta, K.-H. Park, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, S. E. Webber, J. M. White, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5676–5681.
- [17] a) M. Anpo, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1787–1792; b) M. Anpo, S. Kishiguchi, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, H. Yamashita, K. Ikeue, B. Morin, A. Davidson, M. Che, *Res. Chem. Intermed.* **2001**, 27, 459–467; c) G. Liu, L. Wang, C. Sun, X. Yan, X. Wang,

- Z. Chen, S. C. Smith, H.-M. Cheng, G. Q. Lu, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1266–1274.
- [18] a) P. V. Kamat, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 267–300; b) T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5259–5275.
- [19] G. Hodes, I. D. J. Howell, L. M. Peter, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3136–3140.
- [20] W. Schindler, H. Kisch, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *103*, 257–264.
- [21] a) T. Tatsuma, S.-i. Tachibana, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6987–6992; b) H. Haick, Y. Paz, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 617–620; c) Y. Paz, *Diffus. Defect Data Pt. B* **2010**, *162*, 135–162.
- [22] a) H. Gerischer, *Surf. Sci.* **1969**, *18*, 97–122; b) D. Vanmaekelbergh in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 126–188.
- [23] H. Gerischer, *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1677–1699.
- [24] D. W. Bahnemann, M. Hilgendorff, R. Memming, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4265–4275.
- [25] J. F. Reber, M. Rusek, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 824–834.
- [26] J. R. White, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1947–1954.
- [27] F. A. Frame, T. K. Townsend, R. L. Chamousis, E. M. Sabio, T. Dittrich, N. D. Browning, F. E. Osterloh, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7264–7267.
- [28] D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2363–2376.
- [29] Viele Autoren bevorzugen für diesen Reaktionstyp den Term „photosensibilisierte Photokatalyse“. Dies ist nicht korrekt, denn gemäß seiner Definition kann ein Photosensibilisator nicht gleichzeitig als Substrat fungieren.
- [30] F. Parrino, A. Ramakrishnan, H. Kisch, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7215–7217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7107–7109.
- [31] a) Y. S. Seo, C. Lee, K. H. Lee, K. B. Yoon, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 932–935; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 910–913; b) S. Manzhos, R. Jono, K. Yamashita, J.-i. Fujisawa, M. Nagata, H. Segawa, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21487–21493; c) W. Macyk, K. Szacilowski, G. Stochel, M. Buchalska, J. Kunciewicz, P. Labuz, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2687–2701.
- [32] Alle Reduktionspotentiale gelten für wässrige Lösungen von pH 7 relativ zu NHE. Zur Definition siehe: P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1637.
- [33] a) D. C. Hurum, A. G. Agrios, S. E. Crist, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2006**, *150*, 155–163; b) G. Li, K. A. Gray, *Chem. Phys.* **2007**, *339*, 173–187.
- [34] M. Anpo, S. C. Moon, K. Chiba, G. Martra's, S. Coluccia, *Res. Chem. Intermed.* **1993**, *19*, 495–519.
- [35] a) T. Tachikawa, S. Yamashita, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7197–7204; b) T. Tachikawa, A. Yoshida, S. Tojo, A. Sugimoto, M. Fujitsuka, T. Majima, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5345–5353; c) A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3120–3127.
- [36] a) M. Schiller, F. W. Muller, C. Damm, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *149*, 227–236; b) G. Israel, F. W. Muller, C. Damm, *J. Harenburg, J. Inf. Rec.* **1997**, *23*, 559–584.
- [37] G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 653–661; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 333–341.
- [38] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanuc, *Phys. Stat. Sol.* **1966**, *15*, 627.
- [39] B. Ohtani, O. O. P. Mahaney, F. Amano, N. Murakami, R. Abe, *J. Adv. Oxid. Technol.* **2010**, *13*, 247–261.
- [40] S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum, New York, **1980**.
- [41] a) Y. V. Pleskov, V. M. Mazin, Y. E. Evstefeeva, V. P. Varnin, I. G. Teremetskaya, V. A. Laptev, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 141–143; b) R. Beranek, H. Kisch, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 761–766.
- [42] a) A. M. Roy, G. C. De, N. Sasmal, S. S. Bhattacharyya, *Int. J. Hydrogen Energy* **1995**, *20*, 627–630; b) H. Weiss, A. Fernandez, H. Kisch, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3942–3945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3825–3827.
- [43] S. Sakthivel, H. Kisch, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5057–5060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4908–4911.
- [44] G. Burgeth, H. Kisch, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 41–47.
- [45] D. Meissner, I. Lauermaun, R. Memming, B. Kastening, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3484–3488.
- [46] B. Enright, G. Redmond, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6195–6200.
- [47] D. Mitoraj, H. Kisch, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20890–20895.
- [48] D. Mitoraj, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 261–269.
- [49] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80.
- [50] a) H. A. Schwarz, R. W. Dodson, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 409–414; b) P. Neta, J. Grodkowski, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1996**, *25*, 709–1050.
- [51] T. Tachikawa, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *Langmuir* **2004**, *20*, 9441–9444.
- [52] a) Y. Maeda, A. Fujishima, K. Honda, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 1731–1734; b) A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 172–177.
- [53] G. Redmond, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1426–1430.
- [54] O. Rusina, W. Macyk, H. Kisch, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10858–10862.
- [55] Dies basiert auf dem Stark-Einstein-Gesetz, wonach ein Lichtquant nur ein Molekül umwandeln kann. Die höheren Quantenausbeuten von photoinduzierten Kettenreaktionen beruhen auf der photochemischen Erzeugung eines thermisch wirksamen Radikalkettenträgers.
- [56] a) M. L. Satuf, R. J. Brandi, A. E. Cassano, O. M. Alfano, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 43–51; b) G. Sagawe, M. L. Satuf, R. J. Brandi, J. P. Muschner, C. Federer, O. M. Alfano, D. Bahnemann, A. E. Cassano, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 6898–6908.
- [57] a) M. Schiavello, V. Augugliaro, L. Palmisano, *J. Catal.* **1991**, *127*, 332–341; b) D. F. Ollis, *Top. Catal.* **2005**, *35*, 217–223; c) B. Ohtani, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 216–229.
- [58] a) N. Serpone, R. Terzian, D. Lawless, P. Kennepohl, G. Sauve, *J. Photochem. Photobiol.* **1993**, *73*, 11–16; b) N. Serpone, G. Sauvé, R. Koch, H. Tahiri, P. Pichat, P. Piccinini, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *94*, 191–203; c) H. Tahiri, N. Serpone, R. Le van Mao, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *93*, 199–203.
- [59] H. Einaga, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 3435–3441.
- [60] Dieser oft benutzte Term beruht auf Reaktionsgeschwindigkeiten oder Produktausbeuten, die allerdings nur selten unter optimalen Bedingungen erhalten wurden.
- [61] a) P. Johne, H. Kisch, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *111*, 223–228; b) D. Curcó, J. Giménez, A. Addardak, S. Cervera-March, S. Esplugas, *Catal. Today* **2002**, *76*, 177–188.
- [62] Selbst wenn die Reaktionen in dem selben Photoreaktor durchgeführt wurden, ist die Reproduzierbarkeit der optimalen Geschwindigkeiten nicht größer als  $\pm 10\%$ . Es wird noch erwähnt, dass die in manchen Publikationen berichteten „Geschwindigkeitskonstanten“ ebenfalls von der absorbierten Lichtintensität abhängen und daher keine Konstanten sind.
- [63] a) T. Maschmeyer, M. Che, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1578–1582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1536–1539; b) H. Kisch, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9782–9783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9588–9589; c) T. Maschmeyer, M. Che, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9784–9785; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9590–9591.

- [64] N. Lakshminarasimhan, W. Kim, W. Choi, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20451–20457.
- [65] R. Künne, C. Feldmer, F. Knoch, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 441–448.
- [66] a) C. Y. Wang, R. Pagel, J. K. Dohrmann, D. W. Bahnemann, *Mater. Sci. Forum* **2007**, *544–545*, 17–22; b) H. Zhang, G. Chen, D. W. Bahnemann, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5089–5121.
- [67] a) N. Siedl, M. J. Elser, J. Bernardi, O. Diwald, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15792–15795; b) S. O. Baumann, M. J. Elser, M. Auer, J. Bernardi, N. Husing, O. Diwald, *Langmuir* **2011**, *27*, 1946–1953.
- [68] R. Hayoun, K. M. Whitaker, D. R. Gamelin, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4228–4231.
- [69] a) T. A. Egerton, C. J. King, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* **1979**, *62*, 386–391; b) H. Al-Ekabi, P. De Mayo, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5815–5821.
- [70] J.-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A* **2010**, *216*, 85–93.
- [71] J. M. Herrmann, *Catal. Today* **1999**, *53*, 115–129.
- [72] H. Al-Ekabi, P. De Mayo, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6277–6284.
- [73] A. Heller, Y. Degani, D. W. Johnson, Jr., P. K. Gallagher, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5987–5991.
- [74] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7851–7861.
- [75] W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1798–1803.
- [76] S. H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 8958–8981.
- [77] Von ZnO ist bekannt, dass diese Abstoßung keinen Einfluß auf die Leitungsbandkante hat. Siehe Lit. [76].
- [78] P. Ji, M. Takeuchi, T.-M. Cuong, J. Zhang, M. Matsuoka, M. Anpo, *Res. Chem. Intermed.* **2010**, *36*, 327–347.
- [79] H. Tada, Q. Jin, H. Nishijima, H. Yamamoto, M. Fujishima, S.-i. Okuoka, T. Hattori, Y. Sumida, H. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3563–3567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3501–3505.
- [80] H. Yu, H. Irie, Y. Shimodaira, Y. Hosogi, Y. Kuroda, M. Miyauchi, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16481–16487.
- [81] a) J. R. Darwent, A. Mills, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1982**, *78*, 359–367; b) K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 71–77.
- [82] A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, I. Mikami, *Catal. Lett.* **1998**, *53*, 229–230.
- [83] Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, *J. Catal.* **2008**, *259*, 133–137.
- [84] W. Schindler, F. Knoch, H. Kisch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 925–932.
- [85] H. Kisch, H. Weiss, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 483–488.
- [86] M. Gärtner, V. Dremov, P. Mueller, H. Kisch, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 714–718.
- [87] H. Kisch, P. Lutz, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 240–245.
- [88] M. Aldemir, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2006**.
- [89] a) K. R. Gopidas, M. Bohorquez, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6435–6440; b) N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *85*, 247–255.
- [90] S. Sakthivel, S. U. Geissen, D. W. Bahnemann, V. Murugesan, A. Vogelpohl, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 283–293.
- [91] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Progr. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177.
- [92] a) W. Macyk, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1862–1867; b) W. Macyk, G. Burgeth, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 322–328.
- [93] a) H. P. Boehm, M. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *352*, 156–167; b) M. Herrmann, H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *368*, 73–86; c) R. Flaig-Baumann, M. Herrmann, H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *372*, 296.
- [94] Z.-M. Dai, G. Burgeth, F. Parrino, H. Kisch, *J. Organometal. Chem.* **2008**, *694*, 1049–1054.
- [95] H. Kominami, K. Sumida, K. Yamamoto, N. Kondo, K. Hashimoto, Y. Kera, *Res. Chem. Intermed.* **2008**, *34*, 587–601.
- [96] Q. Jin, M. Fujishima, H. Tada, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6478–6483.
- [97] a) H. Irie, S. Miura, K. Kamiya, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *457*, 202–205; b) M. Liu, X. Qiu, M. Miyauchi, K. Hashimoto, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5282–5286.
- [98] H.-i. Kim, J. Kim, W. Kim, W. Choi, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9797–9805.
- [99] a) R. Abe, M. Higashi, K. Domen, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 228–237; b) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- [100] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **2001**, *293*, 269–271.
- [101] a) T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 364–365; b) T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, *Appl. Catal. A* **2004**, *265*, 115–121.
- [102] S. Sakthivel, M. Janczarek, H. Kisch, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19384–19387.
- [103] a) X. Qiu, C. Burda, *Chem. Phys.* **2007**, *339*, 1–10; b) C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, *Chem. Phys.* **2007**, *339*, 44–56.
- [104] S. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *123*, 126–128.
- [105] a) S. Sakthivel, H. Kisch, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 487–490; b) R. Beranek, B. Neumann, S. Sakthivel, M. Janczarek, T. Dittrich, H. Tributsch, H. Kisch, *Chem. Phys.* **2007**, *339*, 11–19.
- [106] a) Y. Yamamoto, S. Moribe, T. Ikoma, K. Akiyama, Q. Zhang, F. Saito, S. Tero-Kubota, *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 1733–1737; b) Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6976–6982.
- [107] H. Kisch, S. Sakthivel, M. Janczarek, D. Mitoraj, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11445–11449.
- [108] R. Bacsá, J. Kiwi, T. Ohno, P. Albers, V. Nadtochenko, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5994–6003.
- [109] a) N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24287–24293; b) V. N. Kuznetsov, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25203–25209; c) A. V. Emeline, N. V. Sheremetyeva, N. V. Khomchenko, V. K. Ryabchuk, N. Serpone, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11456–11462; d) V. N. Kuznetsov, N. Serpone, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15277–15288.
- [110] D. Mitoraj, H. Kisch, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10123–10126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9975–9978.
- [111] D. Mitoraj, R. Beranek, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 31–38.
- [112] a) A. G. Koryakin, V. A. Gal'perin, A. N. Sarbaev, A. I. Finkel'shtein, *Zh. Org. Khim.* **1971**, *7*, 972–977; b) B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Mueller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10288–10300.
- [113] N. E. A. El-Gamel, L. Seyfarth, J. Wagler, H. Ehrenberg, M. Schwarz, J. Senker, E. Kroke, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1158–1173.
- [114] a) X. Wang, K. Maeda, X. Chen, K. Takanabe, K. Domen, Y. Hou, X. Fu, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1680–1681; b) K. Maeda, X. Wang, Y. Nishihara, D. Lu, M. Antonietti, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4940–4947.
- [115] J. Orth-Gerber, H. Kisch, (Germany). Application: US, **2005**, US 20050226761.
- [116] a) S. Yin, M. Komatsu, Q. Zhang, F. Saito, T. Sato, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 2399–2404; b) C. Xu, R. Killmeyer, M. L. Gray, S. U. M. Khan, *Appl. Catal. B* **2006**, *64*, 312–317; c) W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, *Appl. Catal. B* **2007**, *69*, 138–144; d) L. Lin, W. Lin, Y. X. Zhu, B. Y. Zhao, Y. C. Xie, Y. He, Y. F. Zhu, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *236*, 46–53; e) S. Y. Treshchev, P.-W. Chou, Y.-H. Tseng, J.-B. Wang, E. V. Perevedentseva, C.-L. Cheng, *Appl. Catal. B* **2008**, *79*, 8–16; f) Y.



- Li, D.-S. Hwang, N. H. Lee, S.-J. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 404, 25–29.
- [117] a) C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W. F. Maier, *Appl. Catal. B* **2001**, 32, 215–227; b) G. Yu, Z. Chen, Z. Zhang, P. Zhang, Z. Jiang, *Catal. Today* **2004**, 90, 305–312; c) Y.-H. Tseng, C.-S. Kuo, C.-H. Huang, Y.-Y. Li, P.-W. Chou, C.-L. Cheng, M.-S. Wong, *Nanotechnology* **2006**, 17, 2490–2497.
- [118] a) H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 772–773; b) H. Liu, A. Imanishi, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 8603–8610; c) E. A. Konstantinova, A. I. Kokorin, S. Sakthivel, H. Kisch, K. Lips, *Chimia* **2007**, 61, 810–814; d) Y. Cheng, H. Sun, W. Jin, N. Xu, *Chem. Eng. J.* **2007**, 128, 127–133; e) K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. S. Hegde, G. Madras, *Appl. Catal. B* **2004**, 48, 83–93; f) C.-S. Kuo, Y.-H. Tseng, C.-H. Huang, Y.-Y. Li, *J. Mol. Catal. A* **2007**, 270, 93–100.
- [119] a) H. Irie, S. Washizuka, K. Hashimoto, *Thin Solid Films* **2006**, 510, 21–25; b) Y. Choi, T. Umebayashi, M. Yoshikawa, *J. Mater. Sci. Lett.* **2004**, 39, 1837–1839.
- [120] a) J. Riga, J. J. Pireaux, R. Caudano, J. J. Verbist, *Phys. Scr.* **1977**, 16, 346–350; b) R. Larsson, B. Folkesson, *Chem. Scr.* **1976**, 9, 148–150; c) J. Schnadt, J. N. O'Shea, L. Patthey, J. Schiessling, J. Krempasky, M. Shi, N. Martensson, P. A. Bruh-wiler, *Surf. Sci.* **2003**, 544, 74–86.
- [121] X. Zhang, M. Zhou, L. Lei, *Carbon* **2006**, 44, 325–333.
- [122] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6656–6665.
- [123] a) P. Zabeck, J. Eberl, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, 8, 264–269; b) P. Zabeck, H. Kisch, *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 2715–2726.
- [124] M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1115–1133.
- [125] D. Sellmann, W. Weiss, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 295–296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17, 269–270.
- [126] G. N. Schrauzer, T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7189–7193.
- [127] a) E. Endoh, J. K. Leland, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 6223–6226; b) N. N. Lichtin, K. M. Vijayakumar, *J. Indian Chem. Soc.* **1986**, 63, 29–34; c) V. Augugliaro, F. D'Alba, L. Rizzuti, M. Schiavello, A. Sclafani, *Int. J. Hydrogen Energy* **1982**, 7, 851–855; d) M. M. Khader, N. N. Lichtin, G. H. Vurens, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Langmuir* **1987**, 3, 303–304; e) H. Miyama, N. Fujii, Y. Nagae, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 74, 523–524; f) N. N. Rao, S. Dube, Manjubala, P. Natarajan, *Appl. Catal. B* **1994**, 5, 33–42; g) M. I. Litter, J. A. Navío, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, 98, 171–181; h) P. L. Yue, F. Khan, L. Rizzuti, *Chem. Eng. Sci.* **1983**, 38, 1893–1900; i) M. M. Taqui Khan, D. Chatterjee, M. Bala, *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, 67, 349–352; j) J. Soria, J. C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 274–282; k) A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello, *Res. Chem. Intermed.* **1992**, 18, 211–226; l) L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 6710–6713.
- [128] a) K. Hoshino, M. Inui, T. Kitamura, H. Kokado, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2558–2561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2509–2512; b) K. Hoshino, R. Kuchii, T. Ogawa, *Appl. Catal. B* **2008**, 79, 81–88.
- [129] a) D. L. Boucher, J. A. Davies, J. G. Edwards, A. Mennad, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, 88, 53–64; b) J. G. Edwards, J. A. Davies, D. L. Boucher, A. Mennad, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 489–491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 480–482.
- [130] a) O. Rusina, A. Eremenko, G. Frank, H. P. Strunk, H. Kisch, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4115–4117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3993–3995; b) O. Rusina, O. Linnik, A. Eremenko, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 561–565.
- [131] S. K. Gupta, V. Rajakumar, P. Grieson, *Metall. Trans. B* **1991**, 22, 711–716.
- [132] O. Linnik, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, 5, 938–942.
- [133] P. Pichat, M. N. Mozzanega, J. Disdier, J. M. Herrmann, *Nouv. J. Chim.* **1982**, 6, 559–564.
- [134] a) P. Calza, C. Minero, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, E. Pelizzetti, *Appl. Catal. B* **2001**, 29, 23–34; b) M. Lewandowski, D. F. Ollis, *J. Catal.* **2003**, 217, 38–46.
- [135] a) G. N. Schrauzer, J. G. Palmer, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56b, 1354–1359; b) G. N. Schrauzer, J. G. Palmer, *Z. Naturforsch. B* **2003**, 58, 820.
- [136] G. N. Schrauzer, N. Strampach, L. N. Hui, M. R. Palmer, J. Salehi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1983**, 80, 3873–3876.
- [137] a) R. G. Bergman, *Nature* **2007**, 446, 506; b) T. Gräning, *Nachr. Chem.* **2007**, 55, 836–840.
- [138] H. Ramloch, G. Taeuber, *Chem. Unserer Zeit* **1979**, 13, 157–162.
- [139] J. Shang, Y. Zhu, Y. Du, Z. Xu, *J. Solid State Chem.* **2002**, 166, 395–399.
- [140] B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5985–5992.
- [141] a) S. Yanagida, K. Mizumoto, C. Pac, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 647–654; b) M. Anpo, M. Sunamoto, M. Che, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1187–1189; c) S. Kodama, S. Yagi, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4556–4561.
- [142] a) H. Ikezawa, C. Kutal, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3299–3303; b) H. Al-Ekabi, P. De Mayo, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4075–4080.
- [143] a) A. M. Draper, M. Ilyas, P. De Mayo, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6222–6230; b) A. Maldotti, R. Amadelli, C. Bartocci, V. Carassiti, *J. Photochem. Photobiol. A* **1990**, 53, 263–271; c) C. M. Wang, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2016–2018; d) R. A. Barber, P. De Mayo, K. Okada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1073–1074; e) M. Ilyas, P. De Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5093–5099.
- [144] a) M. A. Fox, T. L. Pettit, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5013–5015; b) P. Boarini, V. Carassiti, A. Maldotti, R. Amadelli, *Langmuir* **1998**, 14, 2080–2085.
- [145] a) C. Joyce-Pruden, J. K. Pross, Y. Li, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5087–5091; b) F. Mahdavi, T. C. Bruton, Y. Li, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 744–746; c) B. Ohtani, H. Osaki, S. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 308–310.
- [146] a) G. Hörner, P. John, R. Kunneth, G. Twardzik, H. Roth, T. Clark, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 208–217; b) R. Kunneth, C. Feldmer, H. Kisch, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1102–1103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1039–1040.
- [147] a) M. Schmittel, A. Burghart, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2658–2699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2550–2589; b) T. Linker, M. Schmittel, *Radikale und Radikationen in der Organischen Synthese*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [148] a) M. A. Fox, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 142, 71–99; b) S. Marinković, N. Hoffmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3102–3107; c) N. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 1949–1958; d) F. Su, S. C. Mathew, L. Moehlmann, M. Antonietti, X. Wang, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 683–686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 657–660.
- [149] a) W. Hetterich, H. Kisch, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 15–20; b) N. Zeug, J. Bücheler, H. Kisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1459–1465; c) R. Kunneth, G. Twardzik, G. Emig, H. Kisch, *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, 76, 209–215.
- [150] a) S. Yanagida, T. Azuma, Y. Midori, C. Pac, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1487–1493; b) S. Yanagida, H. Kawakami, Y. Midori, H. Kizumoto, C. Pac, Y. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 1811–1823.
- [151] a) A. W. Adamson, *Phys. Chem. Surf.*, 4th ed., Wiley, New York, **1982**; b) P. C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, **1986**.

- [152] Q. Zhang, Z. Xu, J. A. Finch, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *169*, 414–421.
- [153] a) L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5649–5655; b) A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 301–305.
- [154] G. Hoerner, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2000**.
- [155] L. Lunazzi, G. Placucci, L. Grossi, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 159–163.
- [156] F. Wilkinson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanism*, Van Nostrand Reinhold, Workingham, **1980**.
- [157] A. Reinheimer, R. Van Eldik, H. Kisch, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1014–1024.
- [158] a) G. O. Schenck, H. Formanek, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 505; b) R. C. Cookson, I. D. R. Stevens, C. T. Watts, *Chem. Commun.* **1965**, 259–260; c) R. Askani, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 2551–2555.
- [159] a) I. Rosenthal, D. Elad, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 3193–3204; b) G. Ahlgren, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1369–1374; c) I. Ninomiya, T. Naito, *Photochemical Synthesis*, Academic Press, New York, **1989**.
- [160] B. H. Al-Sader, R. J. Crawford, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 2745–2754.
- [161] R. Memming, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *143*, 79–112.
- [162] D. Chan, J. W. Perram, L. R. White, T. W. Healy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1975**, *71*, 1046–1057.
- [163] a) K. Schäfer, *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen*, Vol. 6, Springer, Berlin, **1969**; b) K. R. Srinivasan, R. L. Kay, *J. Solution Chem.* **1977**, *6*, 357–367; c) D. W. Brazier, G. R. Freeman, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 893–899; d) M. G. Gonikberg, *Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressure*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, **1963**.
- [164] M. Miyahara, S. Iwasaki, T. Kotera, T. Kawamura, M. Okazaki, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *170*, 335–339.
- [165] O. S. Andersen, S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4622–4629.
- [166] a) T. Asano, W. J. Le Noble, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 407–489; b) R. Van Eldik, T. Asano, W. J. Le Noble, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 549–688; c) A. Drljaca, C. D. Hubbard, R. Van Eldik, T. Asano, M. V. Basilevsky, W. J. Le Noble, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2167–2289; d) N. S. Isaacs, *Liquid Phase High Pressure Chemistry*, Wiley, Chichester, **1981**.
- [167] a) A. E. Nicholson, R. G. W. Norrish, *Discuss. Faraday Soc.* **1956**, *22*, 104–113; b) M. Yokawa, Y. Ogo, *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 429–436.
- [168] a) H. Keck, W. Schindler, F. Knoch, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1638–1645; b) A. Reinheimer, A. Fernandez, H. Kisch, *Z. Phys. Chem.* **1999**, *213*, 129–133; c) M. Hopfner, H. Weiss, D. Meissner, F. W. Heinemann, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 696–703; d) H. C. Pehlivanugullari, E. Sumer, H. Kisch, *Res. Chem. Intermed.* **2007**, *33*, 297–309; e) M. Gärtner, J. Ballmann, C. Damm, F. W. Heinemann, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 159–164.
- [169] a) K. Takaki, Y. Tsubaki, S. Tanaka, F. Beppu, Y. Fujiwara, *Chem. Lett.* **1990**, 203–204; b) H. Thies, H. Schoenenberger, K. H. Bauer, *Arch. Pharm.* **1960**, *293/65*, 67–73.
- [170] a) S. J. Jin, S. Araki, Y. Butsugan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1528–1532; b) B. Mauze, M. L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1832–1838; c) R. Arous-Chtara, J. L. Moreau, M. Gaudemar, *J. Soc. Chim. Tunis.* **1980**, *3*, 1–11.
- [171] A. Mills, G. Williams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 2647–2661.
- [172] H. Weiß, H. Kisch, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2003**.
- [173] S. Kohl, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2007**.
- [174] M. Aldemir, H. Kisch, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 908–913.
- [175] T. Arndt, B. Guessregen, A. Hohl, J. Reis, *Clin. Chim. Acta* **2005**, *359*, 125–131.
- [176] a) J. Kollonitsch, L. Barash, F. M. Kahan, H. Kropp, *Nature* **1973**, *243*, 346–347; b) J. Kollonitsch, L. M. Perkins, A. A. Patchett, G. A. Doldouras, S. Marburg, D. E. Duggan, A. L. Maycock, S. D. Aster, *Nature* **1978**, *274*, 906–908.